

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 198**

51 Int. Cl.:

C09K 11/58 (2006.01)

H01J 61/44 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2008 E 10186803 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012 EP 2314657**

54 Título: **Lámparas de emisión que comprende agregados metálicos confinados en tamices moleculares**

30 Prioridad:

09.07.2007 GB 0713250

14.12.2007 GB 0724442

07.02.2008 GB 0802265

11.02.2008 GB 0802400

21.02.2008 GB 0803185

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2013

73 Titular/es:

**KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN (100.0%)
K.U. Leuven R&D Minderbroedersstraat 81 - bus
5105
3000 Leuven, BE**

72 Inventor/es:

**DE CREMER, GERT;
DE VOS, DIRK;
HOFKENS, JOHAN;
ROEFFAERS, MAARTEN;
SELS, BERT y
VOSCH, TOM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 198 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lámparas de emisión que comprende agregados metálicos confinados en tamices moleculares

Campo de la invención.

La presente invención se refiere en general a emisión de luz blanca y de color usando agregados atómicos de un metal confinados, preferiblemente de plata y oro, y más particularmente al uso de tamices moleculares que comprenden agregados oligoatómicos de plata como materiales luminiscentes para iluminación basada en fotoluminiscencia.

Antecedentes de la invención.

La presente invención concierne a lámparas de emisión similares a lámparas fluorescentes que comprenden como material emisor agregados oligoatómicos de un metal confinados en zeolitas.

En los últimos años, se ha mejorado la técnica de la síntesis de zeolitas con propiedades deseadas mediante selección del agente directriz de la estructura (SDA), control de las condiciones de síntesis y tratamientos posteriores a la síntesis [H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs y J. C. Jansen (editores), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2ª edición, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 137; A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 2.373-2.419; M. E. Davis, *Nature*, 2002, 417, 813-821; M. E. Davis et al., *Chem. Mater.*, 1992, 4.756-4.768; P.-P. E. A. de Moor, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5/7J, 2.083-2.088; J. de A. A. Galo et al., *Chem. Rev.*, 2002, 102, 4.093-4.138]. Al mismo tiempo, la familia de materiales mesoporosos ordenados se ha incrementado enormemente por el uso de diferentes tensioactivos y condiciones de síntesis (A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 2.373-2.419; M. E. Davis, *Nature*, 2002, 417, 813-821; J. de A. A. Galo et al., *Chem. Rev.*, 2002, 102, 4.093-4.138; J. Y. Ying et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 3S, 56-77). El uso del molde apropiado permite el control del tamaño de los poros, distribución y conectividad durante la síntesis de la zeolita. Por ejemplo, usando tensioactivos como bromuro de cetiltrimetilamonio o bromuro de dodeciltrimetilamonio se origina en general la formación de materiales mesoporosos. En una realización preferida, los tamices moleculares son uno o más seleccionados del grupo que consiste en mordenita, ZSM-5, zeolita A, zeolita L, faujasita, ferrierita, chabacitas y mezclas de las zeolitas antes mencionadas.

Los materiales de la presente invención, por ejemplo, zeolitas que contienen agregados oligoatómicos de plata, son económicos y no tóxicos. Actualmente se usan zeolitas en grandes cantidades en detergentes y la plata, a pesar de sus propiedades antimicrobianas, no tiene ningún efecto tóxico conocido sobre los tejidos humanos. Por ejemplo, la plata coloidal se ha comercializado mucho como suplemento dietético de actividad protectora contra el estrés oxidante y formación de especies de oxígeno reactivo.

A diferencia de metales en masa, que están desprovistos de una banda prohibida y por lo tanto son buenos conductores eléctricos, los agregados pequeños de Au o Ag presentan propiedades emisoras interesantes a partir de niveles discretos de energía. Este fenómeno se ha demostrado, por ejemplo, en el caso de agregados de plata de menos de 100 átomos en matrices de gases raros, en soluciones acuosas y sobre películas de óxido de plata. Cálculos químicos cuánticos confirman el carácter molecular y estados discretos de energía de estos agregados pequeños de plata (R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis, Londres y Nueva York, 2002; I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl, C. Felix, S. Sieber, W. Harbich y J. Buttet, *Chemical Physics Letters*, 2000, 320, 59-64; L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko y R. M. Dickson, *Science*, 2001, 291, 103-106; T. H. Lee, J. I. González y R. M. Dickson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, 99, 10.272-10.275; T. H. Lee, J. I. González, J. Zheng y R. M. Dickson, *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38, 534-541; V. Bonacic-Koutecky, R. Mitric, C. Burgel, H. Noack, M. Hartmann y J. Pittner, *European Physical Journal*, 2005, D 34, 113-118; T. H. Lee, C. R. Hladick y R. M. Dickson, *Nano Letters*, 2003, 3, 1.561-1.564; I. Rabin, W. Schulza y G. Ertl, *Chemical Physics Letters*, 1999, 312, 394-398; C. Felix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze y G. Ertl, *Chemical Physics Letters*, 1999, 313, 105-109; I. Rabin, W. Schulze y G. Ertl, *Crystal Research Technology*, 1998, 33, 1.075-1.084; I. Rabin, W. Schulze y G. Ertl, *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108, 5.137-5.142; L. Koenig, I. Rabin, W. Schulze y G. Ertl, *Science*, 1996, 274, 1.353-1.355; J. Zheng y R. M. Dickson, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 13.982-13.983; V. Bonacic-Koutecky, V. Veyret y R. Mitric, *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115, 10.450-10.460; V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, M. Boiron y P. Fantucci, *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110, 3.876; V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci y J. Koutecky, *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98, 7.981-7.994; J. Yoon, K. S. Kim y K. K. Baeck, *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112, 9.335-9.342; S. Fedrigo, W. Harbich y J. Buttet, *Journal of Chemical Physics*, 1993, 99, 5.712-5.717).

El problema principal en el estudio y creación de agregados pequeños de Au o Ag es su agregación a nanopartículas grandes y finalmente a metal en masa, con pérdida de emisión. Por lo tanto, se ha demostrado que el uso de estructuras porosas con tamaños limitados de poros, cavidades y túneles resuelve el problema de la agregación permitiendo entidades emisoras estables en el tiempo.

Los agregados de plata en tamices moleculares presentan una estabilidad notable (N. E. Bogdanchikova, V. P. Petranovskii, Y. Sugi, V. M. Soto y S. Fuentes, *Applied Surface Science*, 1999, 150, 58-64). Bogdanchikova et al.

5 encontraron que la estabilidad de los agregados de plata depende de la fuerza del ácido, que puede estar relacionada con la composición, por ejemplo, la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, de los tamices moleculares. Los agregados de plata en mordenitas que tienen sitios ácidos débiles son estables durante por lo menos 50 meses, un período de tiempo suficientemente largo con respecto a la aplicación deseada en una fuente de luz visible. La desaparición de los agregados de átomos de plata está relacionada con su oxidación. Evidentemente la reducción de los agregados a un dispositivo pobre o exento de oxígeno incrementará aún más la estabilidad. En una realización de la presente invención, agregados de Au o Ag se protegen de la oxidación por encapsulación en tamices moleculares. Adicionalmente, si se requiere, se puede usar un recubrimiento externo de los cristales del material o un taponamiento de las entradas de los poros para proteger más los agregados del metal ocluidos.

10 El estado actual de la técnica nunca ha sugerido o demostrado la conversión a temperatura ambiente de luz invisible, por ejemplo, luz con energía en la región del ultravioleta, a luz de menor energía, por ejemplo, luz visible, por agregados oligoatómicos de un metal embebidos en tamices moleculares.

15 Algunas tecnologías de la técnica se refieren a las propiedades fotofísicas de zeolitas cargadas con plata. Por ejemplo, Chen et al. cargaron zeolitas Y con AgI, en lugar de con agregados de plata, y las bombearon o cargaron con luz de 254 nm, sin embargo, sin observación o descripción de emisión visible (W. Chen, A. G. Joly y J. Roark, Physical Review, 2002, B 65, 245.404 Art. 245404, y patentes de Estados Unidos 7.067.072 y 7.126.136). Calzaferri et al. demostraron la absorción de luz de 254 nm por zeolitas que contenían plata metálica, sin notificación de emisión (G. Calzaferri, C. Leiggenger, S. Graus, D. Schurch y K. Kuge, Chemical Society Reviews, 2003, 32, 29-37). Kanan et al. demostraron cierta intensidad de emisión en zeolita intercambiada con plata (I), sin embargo sólo cuando se excitó a temperaturas inferiores a 200°K (M. C. Kanan, S. M. Kanan y H. H. Patterson, Research on Chemical Intermediates, 2003, 29, 691-704). En resumen, los ejemplos no cumplen los requisitos para su aplicación en lámparas o sistemas o dispositivos de iluminación, como los ideados para la presente invención.

20 La solicitud de patente WO 97/29165 describe una lámpara de descarga de mercurio de baja presión que comprende una zeolita luminiscente que contiene iones de metales de las tierras raras, caracterizada porque la zeolita comprende también un óxido de un metal de transición.

25 La presente invención concierne al campo de lámparas de luz visible y lámparas relacionadas que comprenden, por ejemplo, materiales luminiscentes de luz blanca y de color, con emisión de luz visible blanca o de luz de color a temperatura ambiente o superior. Dichos dispositivos comprenden, por lo tanto, materiales luminiscentes para iluminación basada en fotoluminiscencia generada por la acción de agregados oligoatómicos de un metal confinados, más particularmente agregados oligoatómicos de plata cargados en tamices moleculares (por ejemplo, zeolitas, como las zeolitas A3, A4 y A5).

30 En particular se encontró que dichos materiales emisores tienen propiedades capaces de convertir luz en el intervalo de radiaciones UV como, pero sin carácter limitativo, luz de 254 nm, que es la línea de emisión de la fuente UV principal usada comúnmente en la actualidad en lámparas fluorescente, a luz visible. Una ventaja adicional es la capacidad de sintonización de los dispositivos en el intervalo completo de excitación UV. Además, los materiales emisores de la presente invención no muestran grandes absorciones en el intervalo visible, que podrían disminuir la eficiencia total de emisión del sistema.

35 La presente invención se refiere en general a emisión de luz blanca o de color usando agregados oligoatómicos de un metal confinados y, más particularmente, al uso de tamices moleculares que comprenden estos agregados oligoatómicos de un metal como materiales luminiscentes para iluminación basada en fotoluminiscencia.

40 La luminiscencia extremadamente alta y estable después de la activación permite el registro de curvas de disminución dependiente de la longitud de onda de emisión, demostrando la existencia de varios emisores. Los tamices moleculares que comprenden agregados oligoatómicos de plata se usan como materiales luminiscentes para iluminación basada en fotoluminiscencia.

45 La luminiscencia brillante y estable de los tamices moleculares que comprenden estos agregados oligoatómicos de un metal en materiales luminiscentes de la presente invención se puede usar como fuente de luz secundaria en lámparas de fluorescencia o como etiquetas, por ejemplo, bioetiquetas o etiquetas de seguridad.

Resumen de la invención.

50 La presente invención resuelve problemas de la técnica relacionada proporcionando lámparas de bajo consumo de energía.

55 De acuerdo con el propósito de la invención, realizada y descrita ampliamente en la presente memoria, la invención se refiere a un sistema de iluminación que comprende fuentes de radiación que, tras su excitación usando longitudes de onda inferiores a 400 nm, preferiblemente inferiores a 300 nm, emiten radiación en el intervalo visible o próximo a éste. De acuerdo con el propósito de la invención, ésta comprende un conjunto de pequeños agregados de Au y/o Ag confinados en zeolitas, para convertir radiación invisible emitida por una fuente de radiación a temperatura ambiente o superior a luz visible, y además una envoltura transparente del citado sistema de iluminación. Dicho sistema de iluminación puede comprender además un miembro o medio de transmisión de luz para transmitir la luz

visible en una dirección deseada. Además la fuente de radiación puede estar en contacto directo o conectada por un miembro o medio de transmisión de radiación para transmitir los rayos al medio de emisión. Dicho sistema puede comprender además un sistema de iluminación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un miembro o medio de transmisión de luz para transmitir la luz visible en una dirección deseada. El miembro o medio de transmisión de radiación dirige la radiación de excitación al conjunto de agregados pequeños de Au y/o Ag confinados en tamices moleculares.

En un aspecto de la invención, el sistema de iluminación de la presente invención comprende una fuente de radiación, que es una fuente de radiación de rayos UV de longitud de onda media (UVC), o la fuente de radiación puede ser una fuente de radiación de rayos UV lejanos (FUV) o en vacío (VUV) o puede ser una fuente de radiación de rayos UV extremos (EUV) o profundos (XUV).

En otro aspecto de la invención, el sistema de iluminación está rodeado por una envoltura. Esta envoltura puede ser, por ejemplo, un bulbo o un tubo y preferiblemente es resistente a las radiaciones, por ejemplo, resistente a radiaciones UV.

En un aspecto de la invención, el sistema de iluminación de la presente invención comprende un conjunto que contiene agregados oligoatómicos de Au, Ag y/o aleaciones de los mismos, confinados en tamices moleculares que están embebidos en una matriz. Dicha matriz puede comprender además un aglutinante de partículas. El conjunto puede ser un polvo de pequeños agregados de Au y/o Ag confinados en tamices moleculares.

En un aspecto particular de la invención, el sistema de iluminación tiene una fuente de radiación que es un láser, una fuente de radiación del tipo de diodo emisor de luz u otros tipos de fuentes de excitación, como lámparas de Hg y D.

El sistema de iluminación se puede usar para la generación de luz blanca o de un color específico a una temperatura de color predeterminada. Como es el estándar frente al que se comparan otras fuentes luminosas, la temperatura de color de la radiación térmica procedente de un radiador de color negro ideal se define como igual a la temperatura de su superficie en grados Kelvin o, alternativamente, en grados mired (grados Kelvin microrrecíprocos) [Wallace Roberts Stevens, Principles of Lighting (1951)].

Los agregados del sistema de iluminación de la presente invención son agregados oligoatómicos, por ejemplo, de 1-100 átomos. En esta invención, los tamices moleculares se refieren en general a sólidos o materiales mal definidos estructuralmente cuya distribución del tamaño de poros es muy estrecha porque está controlada por la naturaleza cristalina exactamente repetitiva de la microestructura de los materiales. Estos materiales se denominan "tamices moleculares", de los que los ejemplos más importantes son las zeolitas. Ciertos materiales zeolíticos son aluminosilicatos cristalinos porosos ordenados que tienen una estructura cristalina definida, determinada por difracción de rayos X, en la que hay un gran número de pequeñas cavidades que pueden estar interconectadas por una serie de canales o poros aún menores. Estas cavidades y poros son de tamaño uniforme en un material zeolítico específico. Puesto que las dimensiones de estos poros son tales que aceptan moléculas adsorbidas de ciertas dimensiones y rechazan las de dimensiones mayores, estos materiales se conocen como "tamices moleculares" y se utilizan de diversas maneras aprovechándose de estas propiedades. Dichos tamices moleculares, tanto naturales como sintéticos, incluyen una gran variedad de silicatos cristalinos que contienen iones positivos. Estos silicatos pueden ser descritos como materiales que tienen una estructura tridimensional rígida de SiO_4 y óxidos de elementos del grupo III-B de la Tabla Periódica, por ejemplo, AlO_4 , en los que los tetraedros están unidos por compartición de átomos de oxígeno y en los que la relación de átomos totales de elementos del grupo III-B, por ejemplo, aluminio, y de elementos del grupo IV-B, por ejemplo, silicio, a átomos de oxígeno es 1:2.

Las zeolitas de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en zeolita del tipo ABW, tipo ACO, tipo AEI, tipo AEL, tipo AEN, tipo AET, tipo AFG, tipo AFI, tipo AFN, tipo AFO, tipo AFR, tipo AFS, tipo AFT, tipo AFX, tipo AFY, tipo AHT, tipo ANA, tipo APC, tipo APD, tipo AST, tipo ASV, tipo ATN, tipo ATO, tipo ATS, tipo ATT, tipo ATV, tipo AWO, tipo AWW, tipo BCT, tipo BEA, tipo BEC, tipo BIK, tipo BOG, tipo BPH, tipo BRE, tipo CAN, tipo CAS, tipo CDO, tipo CFI, tipo CGF, tipo CGS, tipo CHA, tipo CHI, tipo CLO, tipo CON, tipo CZP, tipo DAC, tipo DDR, tipo DFO, tipo DFT, tipo DOH, tipo DON, tipo EAB, tipo EDI, tipo EMT, tipo EON, tipo EPI, tipo ERI, tipo ESV, tipo ETR, tipo EUO, tipo EZT, tipo FAR, tipo FAU, tipo FER, tipo FRA, tipo GIS, tipo GIU, tipo GME, tipo GON, tipo GOO, tipo HEU, tipo IFR, tipo IHW, tipo IMF, tipo ISV, tipo ITE, tipo ITH, tipo ITW, tipo IWR, tipo IWV, tipo IWW, tipo JBW, tipo KFI, tipo LAU, tipo LEV, tipo LIO, tipo LIT, tipo LOS, tipo LOV, tipo LTA, tipo LTL, tipo LTN, tipo MAR, tipo MAZ, tipo MEI, tipo MEL, tipo MEP, tipo MER, tipo MFI, tipo MFS, tipo MON, tipo MOR, tipo MOZ, tipo MSE, tipo MSO, tipo MFT, tipo MTN, tipo MTT, tipo MTW, tipo MWW, tipo NAB, tipo NAT, tipo NES, tipo NON, tipo NPO, tipo NSI, tipo OBW, tipo OFF, tipo OSI, tipo OSO, tipo OWE, tipo PAR, tipo PAU, tipo PHI, tipo PON, tipo RHO, tipo RON, tipo RRO, tipo RSN, tipo RTE, tipo RTH, tipo RUT, tipo RWR, tipo RWY, tipo SAO, tipo SAS, tipo SAT, tipo SAV, tipo SBE, tipo SBN, tipo SBS, tipo SBT, tipo SFE, tipo SFF, tipo SFG, tipo SFH, tipo SFN, tipo SFO, tipo SGT, tipo SIV, tipo SOD, tipo SOS, tipo SSF, tipo SSY, tipo STF, tipo STI, tipo STO, tipo STT, tipo SZR, tipo TER, tipo THO, tipo TOL, tipo TON, tipo TSC, tipo TUN, tipo UEI, tipo UFI, tipo UOZ, tipo USI, tipo UTL, tipo VET, tipo VFI, tipo VNI, tipo VSV, tipo WEI, tipo WEN, tipo YUG y tipo ZON.

Los agregados oligoatómicos de un metal confinados en zeolitas se pueden incorporar en membranas o películas, por ejemplo, se pueden embeber en una matriz de materiales transparentes, como silicona, epoxi, adhesivos, poli(metacrilato de metilo), policarbonato. Además los tamices moleculares que comprenden los agregados oligoatómicos de plata de la presente invención se pueden incorporar en pinturas o fluidos o formadores de películas para recubrir superficies. Hay disponibles medios (pinturas, líquidos gelificantes, elastómeros) y métodos de fabricación para conseguir dichas membranas o películas, por ejemplo, un polímero elastómero cargado que comprende los aglomerados oligoatómicos del metal confinados en tamices moleculares o en óxidos porosos ordenados (microporosos, mesoporosos o mesoporosos/microporosos mixtos) o materiales porosos con arquitecturas de ventanas, canales y cavidades de dimensiones nanométricas (0,3-10 nm). Ejemplos típicos pero no exclusivos de dichos polímeros elastómeros son polidimetilsiloxano (caucho de silicona), poliisobuteno (caucho de butilo), polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de eteno-propeno-dieno (EPDM) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Dichas películas o membranas de tamices moleculares que comprenden aglomerados oligoatómicos de plata, óxidos mesoporosos y/o microporosos ordenados que comprenden aglomerados oligoatómicos de plata o materiales porosos con arquitecturas de ventanas, canales y cavidades de dimensiones nanométricas (0,3-10 nm) que comprenden agregados oligoatómicos de plata se pueden recubrir sobre un sustrato. De acuerdo con las normas ASTM (American Society for Testing and Materials), se define "elastómero" como "material macromolecular que recobra aproximadamente su forma y dimensiones iniciales después de una deformación sustancial por un esfuerzo pequeño y la retirada de ese esfuerzo". Los elastómeros se denominan a veces "materiales cauchutosos". Se define un "caucho" como "un material capaz de recuperarse de deformaciones grandes rápidamente y por aplicación de una fuerza y que puede estar o ya está en un estado modificado en el que es esencialmente insoluble (pero que se puede hinchar) en un disolvente en ebullición, como benceno, tolueno, metil etil cetona y azeótropo de etanol/tolueno".

En la preparación de membranas con agregados oligoatómicos de un metal confinados en las estructuras microporosas, primero se dispersan las estructuras microporosas en un disolvente apropiado. Disolvente apropiado es un disolvente de fuerza iónica baja, por ejemplo, una fuerza iónica con un valor en el intervalo de 1 a 0,05 mmol/l, y que es capaz de disolver al elastómero o que es miscible al menos parcialmente con el disolvente en el que se disuelve el polímero formador de membranas. Para mejorar la dispersión, se puede aplicar tratamiento con ondas ultrasónicas, mezclado de alta velocidad, reacciones de modificación, etc.

El contenido, en la dispersión, de estructuras porosas con agregados oligoatómicos de un metal confinados y polímero puede variar de 1 a 80% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso. La dispersión se agita durante cierto tiempo para permitir interacciones (polímero/carga), mejorar la dispersión y posiblemente dejar que tenga lugar una reacción química. Cuando sea apropiado, la dispersión se puede calentar o tratar con ultrasonidos.

Los agregados del metal confinados en tamices moleculares o estructuras microporosas se pueden incorporar en pinturas o tintas de impresión [por ejemplo, tinta de impresión de matriz imprimible, pintura imprimible, barnices (por ejemplo, barnices de sobreimpresión)] para depositar, rociar, imprimir o pintar una capa o recubrimiento sobre un sustrato. Las tintas de impresión o pinturas adecuadas para comprender los materiales emisores de la presente invención son, por ejemplo, resinas duras, resinas fenólicas modificadas con colofonia, resinas de maleato, cortes de aceites minerales hidrogenados, aceites esenciales aromáticos, resinas alquídicas, en particular, resinas del tipo de hidrocarburos y/o un éster de resina de colofonia, y un dialquil éter como vehículo, como di-n-dodecil éter, di-n-undecil éter, alil n-octil éter y n-hexil n-undecil éter. Disolventes particulares adecuados son los ésteres de ácidos grasos insolubles en agua y alcoholes o etinolos polihidroxilados. Se describen tintas de impresión adecuadas en las patentes de Estados Unidos 4.028.291, 4.169.821, 4.196.033, 4.253.397, 4.262.936, 4.357.164, 5.075.699, 5.286.287, 5.431.721, 5.886.066, 5.891.943, 6.613.813 y 5.965.633. Dichos materiales emisores de la presente invención se pueden pintar, imprimir o recubrir sobre un sustrato.

Como proceso de preparación de las membranas se usa recubrimiento o colada con un disolvente.

Un método particular de recubrimiento es deposición en solución, recubrimiento por rociado, colada por inmersión, colada por goteo, evaporación, colada con cuchilla o recubrimiento por centrifugación de los tamices moleculares que comprenden los agregados oligoatómicos de plata o de óxidos mesoporosos y/o microporosos ordenados que comprenden agregados oligoatómicos de plata con arquitecturas de ventanas, canales y cavidades de dimensiones nanométricas (por ejemplo, 0,3-10 nm) con un conjunto de agregados oligoatómicos de un metal confinados en tales estructuras (en lo sucesivo, estructuras porosas con agregados oligoatómicos de un metal confinados en aquellas) sobre un sustrato.

La dispersión de (polímero/estructura porosa con los agregados oligoatómicos de un metal confinados) se puede colar sobre un soporte no poroso del que se desprende después para formar una película autosoportante. Una manera de realizar esto es empapando previamente la dispersión con un disolvente que tenga poca afinidad con la dispersión. También, el soporte puede ser tratado con promotores de la adherencia.

Después de la colada o recubrimiento, se evapora el disolvente y, si fuera necesario, se puede aplicar un tratamiento térmico para terminar las reacciones de reticulación. Posiblemente el tratamiento térmico se puede realizar en vacío para eliminar el disolvente residual. Las membranas soportadas resultantes pueden ser un elastómero cargado,

estando el espesor de esta membrana selectiva en el intervalo de 0,01 a 500 μm , preferiblemente de 0,1 a 250 μm y aún más preferiblemente de 10 a 150 μm .

Los elastómeros más importantes son poliisopreno [caucho natural o sintético (IR)], policloropreno [caucho de cloropreno (CR)], caucho de butilo (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de eteno-propeno-dieno (EPDM), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polietileno clorosulfonado (CSM), poliacrilato (caucho poliacrílico), elastómeros de poliuretano, polidimetilsiloxano (PDMS; denominado a veces caucho de silicona), fluorosiliconas y polisulfuros. El poliestireno es un polímero termoplástico particularmente resistente a la radiación.

Las películas con las estructuras porosas de la presente invención pueden necesitar características particulares de acuerdo con su entorno de uso. Hay disponible una variedad de polímeros alternativos que proporcionan libertad de diseño y con protocolos de preparación para diseñar formas complejas, consolidar piezas en menos componentes, simplificar la producción, producir componentes transparentes y precolorados, reducir peso de las piezas, reducir el ruido cuando se muevan las estructuras porosas con agregados oligoatómicos del metal, tener un comportamiento reproducible a temperatura elevada, tener resistencia química en climas duros, tener la rigidez, resistencia y dureza deseadas, tener estabilidad hidrolítica con el tiempo, tener propiedades eléctricas y tener la apariencia física deseada.

Polímeros adecuados para la incorporación de las estructuras porosas de la presente invención son, por ejemplo, la familia Spire[®] de ultrapolímeros, como (1) KetaSpire[®], [polieteretercetona (PEEK)], que es un ultrapolímero fácil de moldear y que ofrece resistencia química y excelentes propiedades mecánicas funcionales a temperaturas de hasta 300°C, o AvaSpire[®], (PEEK modificada), una formulación basada en PEEK, (2) PrimoSpire[®] [polifenileno autorreforzado (SRP)], que es un polímero fuerte no reforzado muy rígido con una combinación notable de dureza superficial, resistencia química y propiedades ignífugas intrínsecas, (3) EpiSpire[®] [una sulfona de alta temperatura (HTS)] que es un polímero amorfo transparente con excelente resistencia a la deformación a temperaturas de hasta 265°C, o (4) Torlon[®] [una poliamidaimida (PAI)] con mayor resistencia y rigidez que la mayoría de los termoplásticos a temperaturas de hasta 275°C junto con excelente resistencia a productos químicos, deformación y desgaste. Otros polímeros adecuados para la incorporación de las estructuras porosas con agregados oligoatómicos de un metal confinados de la presente invención son la familia de polímeros amorfos de sulfonas, como (1) Udel[®] (PSU), que es un plástico transparente tenaz con excelente resistencia química, buena estabilidad hidrolítica y un HDT de 345°C, (2) Mindel[®], polisulfona modificada con excelentes propiedades eléctricas, (3) Radel[®] R (PPSU), que da un plástico transparente supertenaz con un HDT de 207°C, excelente resistencia química y capacidad excepcional de ser esterilizado sin pérdida significativa de propiedades, (4) Radel[®] A (PES), que da un plástico transparente con un HDT alto de 204°C y buena resistencia química o (5) Acudel[®] PPSU modificado. Otros polímeros adecuados para la incorporación de las estructuras porosas con agregados oligoatómicos de un metal confinados de la presente invención son, por ejemplo, poliamidas aromáticas semicristalinas como, por ejemplo, Amodel[®] [poliftalámid (PPA)], que da un nailon de alta temperatura con propiedades mecánicas excepcionales, un HDT de 280°C, excelente resistencia química y baja absorción de humedad, o Ixel[®] [poliarilamida (PA MXD6)], que da un nailon estructural estético que combina una rigidez notable con una apariencia superficial excepcional más una absorción baja y lenta de agua y buenas propiedades de fluidez. Otros polímeros adecuados para la incorporación de las estructuras porosas con agregados oligoatómicos de un metal confinados de la presente invención son, por ejemplo, polímeros semicristalinos, como Primef[®] [poli(sulfuro de fenileno) (PPS)], que da un plástico estructural de alta fluidez con buena temperatura y resistencia química así como propiedades ignífugas intrínsecas, o Xydar[®], polímero del tipo de cristal líquido (LCP), que da un plástico de alta fluidez a temperatura alta, con un HDT de 300°C y una resistencia química extremadamente alta. Estos polímeros se pueden conseguir de Solvay Advanced Polymers, con guías de diseño y procesamiento.

Un ejemplo particular de fabricación de películas emisoras basadas en las estructuras porosas de agregados oligoatómicos de un metal confinados de la presente invención y un polímero es, por ejemplo, el uso de polidimetilsiloxano (PDMS), RTV-615 A y B (densidad 1,02 g/ml) y el promotor de la adherencia SS 4155, disponible de General Electric Corp. (USA). El componente A es un prepolímero con grupos vinilo. El componente B tiene grupos híbridos y actúa como agente de reticulación y EPDM (Keltan 578, de DSM) y las estructuras porosas con agregados oligoatómicos de un metal confinados de la presente invención que se secan bien antes de su uso. Estas estructuras se pueden producir dispersando un polvo de las estructuras porosas con agregados oligoatómicos del metal confinados de la presente invención (por ejemplo, una zeolita que comprenda agregados oligoatómicos de plata) en hexano, añadiendo el agente de reticulación (RTV 615 B) a la dispersión de estructuras porosas con agregados oligoatómicos del metal confinados de la presente invención y agitando esta mezcla a 40°C durante dos horas para que haya tiempo suficiente para establecer fuertes interacciones entre ambas fases, añadiendo el prepolímero (RTC 615 A) y agitando la mezcla durante otra hora a 60°C para inducir prepolimerización, vertiendo la mezcla de PDMS/ZSM-5/CBV 3002 en una placa de Petri, dejando evaporar el disolvente durante varias horas y curando a 100°C la película resultante. El contenido de componentes sólidos (esto es, PDMS y carga) en la solución de colada fue 18,5% en peso. La relación de RTV 615 A/B para el curado óptimo del polímero fue 7 para compensar la pérdida de grupos híbridos debida a su reacción con los grupos silanol presentes en la superficie de la zeolita (normalmente en una relación de 10/1, que es la propuesta por el fabricante como relación óptima para el curado).

5 En sustratos flexibles, para estas aplicaciones se pueden usar termoplásticos [por ejemplo, poli(naftalato de etileno) (PEN), polietersulfona (PES), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP), polipropileno orientado (OPP), etc.] y sustratos de vidrio (por ejemplo, vidrio de borosilicato). Se puede usar un material de baja temperatura de licuefacción, que típicamente tiene una baja temperatura de licuefacción (o en realizaciones específicas, una baja temperatura de transición vítrea), para formar una capa barrera sobre un sustrato flexible y se puede depositar sobre el sustrato flexible, por ejemplo, por pulverización catódica, rociado, vertido, deposición en estado fundido, deposición en estado de vapor, recubrimiento por inmersión, pintura o aplicación con rodillo, recubrimiento por centrifugación o cualquier combinación de estos métodos. Las estructuras porosas con agregados oligoatómicos de un metal confinados se pueden incorporar en materiales de baja temperatura de licuefacción. 10 Dichos materiales de baja temperatura de licuefacción incluyen, pero sin carácter limitativo, vidrio de fluorofosfato, vidrio calcogenado, vidrio de telurita y vidrio de borato.

En una realización particular de la presente invención, los poros de los tamices moleculares que contienen los agregados pequeños de Au y/o Ag están recubiertos con una matriz o están cerrados por moléculas de taponamiento.

15 Además, la presente invención se refiere también a métodos para convertir, a temperatura ambiente o superior, radiación invisible a luz visible, métodos que comprenden la conversión de radiación de excitación de una longitud de onda inferior a 400 nm procedente de las citadas fuentes de radiación, por contacto directo o por medios o elementos de transmisión de radiación, a un conjunto de agregados pequeños de Au y/o Ag confinados en tamices moleculares.

20 Para convertir la radiación no visible a luz visible, el sistema luminoso de la presente invención no requiere la presencia de aniones compensadores de carga, como oxalato, azido, carbonato, bicarbonato, sulfato, sulfito, clorato, perclorato, acetato y formiato, cuya carga está asociada con la de metales nobles, como los de los agregados pequeños del metal.

25 Un mayor alcance de aplicabilidad de la presente invención será evidente por la descripción detallada dada a continuación. Sin embargo, se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican realizaciones preferidas de la invención, se dan sólo con fines ilustrativos puesto que diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y espíritu de la invención serán evidentes a los expertos en la técnica por esta descripción detallada. Se debe entender que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son sólo explicativas y a modo de ejemplo y no limitativas de la invención reivindicada.

30 **Descripción detallada.**

Descripción detallada de realizaciones de la invención

En esta solicitud, "temperatura ambiente" significa una temperatura entre 12 y 30°C, preferiblemente entre 16 y 28°C, más preferiblemente entre 17 y 25°C y lo más preferiblemente entre 20 y 23°C.

35 En el término "luminiscencia" o "emisión" se incluyen los siguientes tipos: quimioluminiscencia, cristaloluminiscencia, electroluminiscencia, fotoluminiscencia, fosforescencia, fluorescencia y termoluminiscencia.

"Lámpara fluorescente" es una lámpara de descarga de gas que usa electricidad para excitar vapor de mercurio en gas argón o neón, originando un plasma que produce luz ultravioleta de longitud de onda corta. Esta luz puede hacer que el fósforo emita fluorescencia produciendo luz visible.

40 Los agregados oligoatómicos de un metal incluyen agregados de 1 a 100 átomos de los siguientes metales (tamaño submicrométrico): Si, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Co e Ir o aleaciones de estos, como Ag/Cu, Au/Ni, etc. Los agregados pueden ser neutros o tener carga positiva o negativa. Los agregados oligoatómicos del metal pueden ser moléculas pequeñas oligoatómicas de plata (y/u oro) que contienen 1 a 100 átomos.

El artículo "un/una" se usan en la presente solicitud para referirse a uno o más de uno (esto es, por lo menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "un elemento" significa un elemento o más de un elemento.

45 Los términos "comprende" y "que comprende" se usan para significar "incluido pero sin carácter limitativo". "Incluido" e "incluido pero sin carácter limitativo" se usan de modo intercambiable.

El término "en particular" se usa para significar "en particular pero sin carácter limitativo". Y el término "particularmente" significa "particularmente pero sin carácter limitativo".

50 La zeolita de la presente invención puede ser un material poroso cristalino con una estructura como la descrita en Pure Appl. Chem., vol. 73, número 2, páginas 381-394, (c) 2001 IUPA, o la proporcionada en la base de datos de tipos de estructuras de zeolitas de la comisión de estructuras IZA con los siguientes nombres definidos por la International Zeolite Association: tipo ABW, tipo ACO, tipo AEI, tipo AEL, tipo AEN, tipo AET, tipo AFG, tipo AFI, tipo AFN, tipo AFO, tipo AFR, tipo AFS, tipo AFT, tipo AFX, tipo AFY, tipo AHT, tipo ANA, tipo APC, tipo APD, tipo AST, tipo ASV, tipo ATN, tipo ATO, tipo ATS, tipo ATT, tipo ATV, tipo AWO, tipo AWW, tipo BCT, tipo BEA, tipo BEC, tipo

BIK, tipo BOG, tipo BPH, tipo BRE, tipo CAN, tipo CAS, tipo CDO, tipo CFI, tipo CGF, tipo CGS, tipo CHA, tipo CHI, tipo CLO, tipo CON, tipo CZP, tipo DAC, tipo DDR, tipo DFO, tipo DFT, tipo DOH, tipo DON, tipo EAB, tipo EDI, tipo EMT, tipo EON, tipo EPI, tipo ERI, tipo ESV, tipo ETR, tipo EUO, tipo EZT, tipo FAR, tipo FAU, tipo FER, tipo FRA, tipo GIS, tipo GIU, tipo GME, tipo GON, tipo GOO, tipo HEU, tipo IFR, tipo IHW, tipo IMF, tipo ISV, tipo ITE, tipo ITH, tipo ITW, tipo IWR, tipo IWV, tipo IWW, tipo JBW, tipo KFI, tipo LAU, tipo LEV, tipo LIO, tipo LIT, tipo LOS, tipo LOV, tipo LTA, tipo LTL, tipo LTN, tipo MAR, tipo MAZ, tipo MEI, tipo MEL, tipo MEP, tipo MER, tipo MFI, tipo MFS, tipo MON, tipo MOR, tipo MOZ, tipo MSE, tipo MSO, tipo MFT, tipo MTN, tipo MTT, tipo MTW, tipo MWW, tipo NAB, tipo NAT, tipo NES, tipo NON, tipo NPO, tipo NSI, tipo OBW, tipo OFF, tipo OSI, tipo OSO, tipo OWE, tipo PAR, tipo PAU, tipo PHI, tipo PON, tipo RHO, tipo RON, tipo RRO, tipo RSN, tipo RTE, tipo RTH, tipo RUT, tipo RWR, tipo RWY, tipo SAO, tipo SAS, tipo SAT, tipo SAV, tipo SBE, tipo SBN, tipo SBS, tipo SBT, tipo SFE, tipo SFF, tipo SFG, tipo SFH, tipo SFN, tipo SFO, tipo SGT, tipo SIV, tipo SOD, tipo SOS, tipo SSF, tipo SSY, tipo STF, tipo STI, tipo STO, tipo STT, tipo SZR, tipo TER, tipo THO, tipo TOL, tipo TON, tipo TSC, tipo TUN, tipo UEI, tipo UFI, tipo UOZ, tipo USI, tipo UTL, tipo VET, tipo VFI, tipo VNI, tipo VSV, tipo WEI, tipo WEN, tipo YUG y tipo ZON.

El término “soporte microporoso” usado en la presente memoria se refiere a un sólido con poros del tamaño de moléculas. Incluye, pero sin carácter limitativo, materiales microporosos y zeolitas (sintéticas). Los soportes microporosos pueden tener una distribución multimodal del tamaño de los poros, denominados también ultramicroporos ordenados (típicamente menores que 0,7 nm) y supermicroporos (típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,7-2nm). Un tipo particular de soportes microporosos comprendidos en la presente invención son las zeolitas usadas como tamices moleculares. Las zeolitas son los miembros aluminosilicatos de la familia de soportes microporosos.

Zeolitas con diferentes tamaños de poros han sido bien caracterizadas y descritas por Martin David Foster en “Computational Studies of the Topologies and Properties of Zeolites”, The Royal Institution of Great Britain, Departamento de Química, Universidad de Londres, tesis presentada para el grado de Doctor en Filosofía, Londres, enero de 2003.

Una lista extensa de las abreviaturas utilizadas por los químicos orgánicos aparece en el primer número de cada volumen del Journal of Organic Chemistry; típicamente esta lista se presenta en una tabla titulada “Standard List of Abbreviations”. Para los fines de esta invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 67ª edición, 1986-1987 (cubierta interior). Los equivalentes contemplados de las estructuras zeolíticas, subunidades y otras composiciones antes descritas incluyen materiales que se corresponden con aquellos y que tienen las mismas propiedades generales (por ejemplo, biocompatibilidad), en los que se han hecho una o más variaciones simples de sustituyentes que no afectan negativamente a la eficacia de dichas moléculas para conseguir sus fines pretendidos. En general, los compuestos de la presente invención se pueden preparar por los métodos generales ilustrados en los esquemas generales de reacción descritos, por ejemplo, más adelante, o por modificaciones de los mismos, usando materiales de partida y reactivos fácilmente disponibles y procedimientos de síntesis convencionales. En estas reacciones, también es posible usar variantes conocidas por sí mismas pero no mencionadas en la presente memoria.

- (a) “la matriz del tamiz molecular se selecciona de materiales microporosos seleccionados de zeolitas, óxidos porosos, silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos”
- (b) “zeolita seleccionada de la familia de zeolitas de poros pequeños, como zeolitas A y ZKF y combinaciones de estas”
- (c) “zeolitas de poros grandes, como ZSM-5, MCM-22, ferrierita, faujasitas X e Y y tamices moleculares microporosos”
- (d) “la matriz también puede ser un tamiz molecular seleccionado de tamices moleculares MCM-41, MCM-48, HSM, SBA-15 y combinaciones de estos”
- (e) “en la técnica hay disponibles métodos para la preparación de zeolitas microporosas”
- (f) “en la presente memoria, las zeolitas microporosas tienen preferiblemente un tamaño de poros de aproximadamente 3 a aproximadamente 14 Å”

El término “materiales microporosos” incluye también sólidos microporosos amorfos. En la presente invención se pueden usar sólidos microporosos amorfos alternativos. Por ejemplo, en las patentes US-6.121.187, WO-0.144.308, US-6.675.328, 6.855.304, 6.977.237, WO-2005/097679, US-7.055.756 y US-7.132.093 se describen óxidos mixtos microporosos amorfos que tienen, en estado seco, una distribución estrecha del tamaño de los poros (la mitad de los poros tiene un tamaño menor que $\pm 10\%$ del diámetro de los poros) de microporos con diámetros en el intervalo de <3 nm y la preparación de los citados óxidos mixtos microporosos amorfos.

También se ha encontrado que, en cristales simples de zeolita 3A intercambiada con plata (topología LTA; de Union Carbide), la fotoactivación controlable de la emisión de estos cristales simples tras ser irradiados con radiación UV usando microscopía de fluorescencia origina propiedades fluorescentes extremadamente brillantes. La presente invención se refiere también a métodos para convertir, a temperatura ambiente o superior, radiación invisible a luz

visible, métodos que comprenden la conversión de radiación de excitación de una longitud de onda inferior a 400 nm procedente de las citadas fuentes de radiación, por contacto directo o mediante un medio o elemento de transmisión de radiación a un conjunto de agregados pequeños de Au y/o Ag confinados en tamices moleculares.

Los tamices moleculares que comprenden agregados oligoatómicos de plata como materiales luminiscentes encuentran una diversidad de otras aplicaciones adicionales, como fuentes luminosas secundarias en lámparas fluorescentes gracias a su alta intensidad de emisión, excepcional fotoestabilidad y gran cambio de estoquesios. La activación, con resolución espacial, de la intensidad de emisión también se puede usar en aplicaciones de almacenamiento de datos.

Un ejemplo de dichas partículas emisoras son las preparadas intercambiando $8\pm 1\%$ (peso/peso) de iones plata (de AgNO_3) en una zeolita 3A (forma K; véase el ejemplo 10). El tratamiento térmico posterior origina una (auto)reducción parcial de la especie de plata. Las figuras 10 a(1) y b(1) muestran una imagen escaneada típica de una zeolita que contiene plata de aproximadamente $3 \times 3 \mu\text{m}$ bajo un microscopio homofocal usando una fuente de excitación de 375 nm con impulsos de picosegundos (ps) (Ti:Sapphire doblada; véase el ejemplo 10) de 10 y 20 W/cm^2 en 10a y 10b respectivamente. En el cristal mostrado en la figura 10a, tres puntos individuales limitados de difracción se activan por irradiación de 20 minutos con la misma fuente de 375 nm con impulsos de picosegundos de baja potencia ($10 \text{ W}/\text{cm}^2$) (paneles 1 a 4). Esto ilustra las posibilidades del material para escribir y leer en aplicaciones de almacenamiento de datos. El cristal de la figura 10b se activa totalmente por excitación de 375 nm de alta potencia ($16,7 \text{ kW}/\text{cm}^2$). Después de 5 minutos se obtiene un incremento 10 veces mayor de la intensidad de emisión, como se indica en la figura 10 b(2). Otros 20 minutos de irradiación de alta intensidad originó que la emisión alcanzara un nivel estable con un incremento de intensidad de 20 veces, como se ve en la figura 10 b(3). La figura 10c muestra un imagen de color real (en esta aplicación en escala gris) del mismo cristal bajo excitación UV a $16,7 \text{ kW}/\text{cm}^2$ observada por medio del ocular del microscopio. Al contrario que puntos cuánticos (S. K. Ghosh, S. Kundu, M. Mandal, S. Nath y T. Pal, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5, 577), que son otro tipo de emisores brillantes y fotoestables, la luminiscencia de este material no muestra parpadeo puesto que la emisión se origina de varios emisores de partículas de plata confinados en un cristal (véase el ejemplo 10).

Se siguió la dinámica del proceso de activación registrando los espectros de emisión a intervalos de 1 segundo (o de 10 segundos para la intensidad más baja de excitación). Representando gráficamente los máximos de la intensidad de emisión de estos espectros en función del tiempo tras diferentes potencias de excitación, se revela un comportamiento sigmoideo con intervalos de tiempo característicos de hasta unos pocos cientos de segundos a potencias bajas de excitación antes de que tenga lugar la activación real (figura 11). Hay una transferencia de electrones inducida por la radiación UV desde el oxígeno de la red cristalina a la especie de plata, dando plata reducida que puede formar agregados muy emisores. Después de la activación, la intensidad de emisión alcanza casi siempre un régimen estacionario que se mantiene durante por lo menos varias horas con o sin fotoblanqueo menor. La pendiente máxima de las curvas sigmoideas de activación muestra una relación no lineal con la potencia de excitación aplicada (figura 11, recuadro). Ajustando los datos a una función exponencial da un exponente de 2,24, que indica que hay implicados varios fotones en la formación del agregado activado, por un proceso de absorción de dos fotones o porque tienen lugar dos reacciones fotoquímicas independientes simultáneas, originando que la cinética de la reacción sea de un orden mayor con respecto a la intensidad de excitación. Hay un equilibrio entre la creación de agregados oligoatómicos de Ag y la destrucción de los enlaces débiles Ag-Ag tras iluminación con luz UV. Si la intensidad estacionaria se alcanza para cierta potencia de excitación, también puede tener lugar una activación adicional a una potencia mayor de activación hasta que se alcance un nuevo nivel estacionario. Esto significa que el equilibrio entre formación y destrucción puede ser desplazado por variaciones de la potencia de excitación.

El análisis espectral reveló que las especies predominantes después de la activación tenían una fuerte emisión verde con un máximo claro de intensidad a $541,8\pm 3,8 \text{ nm}$ (figura 12) tras excitación de 375 nm. La comparación con los espectros de emisión heterogéneos de los cristales cargados antes de la activación, que tienen máximos de emisión que varían de 493 a 541 nm, indica que sólo se forma muy específicamente una cantidad limitada de tipos de agregados después de la fotoactivación que dominan el espectro de emisión.

La intensidad extremadamente alta de luminiscencia originada de un único cristal activado permite registrar disminuciones dependientes de la longitud de onda por recuento de fotones simples usando un detector PMT con una función de respuesta instrumental de 90 ps (tabla 1). Después de la activación, la disminución de la luminiscencia muestra tres componentes distintos de aproximadamente 100 ps, 1 ns y 4 ns. Las disminuciones obtenidas se analizaron y ajustaron por una disminución triexponencial usando un programa software de análisis de fluorescencia con resolución dependiente del tiempo (TRFA) (H. K. Beyer, P. A. Jacobs y J. B. Uytterhoeven, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1979, 75, 109) manteniendo los tiempos característicos de disminución (τ) idénticos para todas las longitudes de onda. A longitudes de onda de emisión altas, la contribución del componente de disminución rápida, y en menor extensión también la del componente de disminución media, disminuye a favor de la disminución más lenta (véase también Información Soporte). El hecho de que las tres contribuciones puedan ser separadas espectralmente indica la existencia de varias especies emisoras, que son nanoagregados diferentes o nanoagregados idénticos de plata que tienen interacciones diferentes con la red cristalina de la zeolita o esferas de coordinación.

Tabla 1

Contribuciones y tiempos de disminución de los componentes diferentes de disminución de la fluorescencia medidos en dos cristales simples a diferentes longitudes de onda de emisión, obtenidos por análisis global con valores ligados para todas las longitudes de onda de emisión de un cristal. La representación gráfica de los datos se puede encontrar en la Información Soporte

5

λ (nm)	Cristal 1 ^a			Cristal 2 ^b		
	$\alpha_{0,12 \text{ ns}}$ (%)	$\alpha_{92 \text{ ns}}$ (%)	$\alpha_{3,41 \text{ ns}}$ (%)	$\alpha_{0,20 \text{ ns}}$ (%)	$\alpha_{1,26 \text{ ns}}$ (%)	$\alpha_{4,03 \text{ ns}}$ (%)
460	16,1	39,0	45,0	28,0	56,3	15,7
480	11,7	36,1	52,2	23,2	56,6	20,1
500	7,6	30,2	62,3	16,3	52,7	30,9
520	4,5	24,4	71,1	8,7	41,5	49,7
540	2,7	20,7	76,6	5,2	32,3	62,5
560	1,6	18,6	79,7	3,6	25,0	71,4
580	1,5	16,9	81,7	2,7	19,8	77,4
600	1,4	15,9	82,8	2,5	15,8	81,7
620	1,2	17,3	81,5	2,6	13,7	83,7
640	1,3	20,9	77,7	2,7	11,8	85,5

(a) χ^2 del ajuste global = 1,039; potencia de excitación: 1,83 kW/cm²

(b) χ^2 del ajuste global = 1,174; potencia de excitación: 16,7 kW/cm²

10

Se presenta una caracterización microscópica a fondo de las propiedades emisoras de zeolitas cargadas con Ag. La fotoactivación controlable, con resolución espacial, de la emisión con una resolución limitada por difracción tiene aplicaciones interesantes en dispositivos de almacenamiento de datos. Debido al gran desplazamiento de estoquesios, al ancho intervalo de emisión y a la alta fotoestabilidad tras iluminación con luz UV, este material muy emisor también se puede usar, como alternativa potencial, como fuente secundaria de luz en lámparas fluorescentes. Además, el comportamiento no parpadeante de la emisión hace que este material sea tremendamente ventajoso sobre puntos cuánticos simples, por ejemplo, como bioetiquetas.

15

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación

20

En la técnica hay disponibles varios métodos para la producción de tamices moleculares intercambiados con iones metálicos. Para incorporar iones plata en tamices moleculares y crear agregados de plata se usó un método similar al descrito por Jacobs et al. (P. A. Jacobs y J. B. Uytterhoeven, Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions, 1979, 175, 56-64). Sin embargo, muchos parámetros como porcentaje de carga de las zeolitas, tiempo de intercambio, duración del tratamiento térmico, temperatura inicial, de gradiente y final del tratamiento, presencia de gases durante el tratamiento térmico (por ejemplo, en vacío, en presencia de oxígeno, en presencia de oxígeno y nitrógeno, en presencia de hidrógeno, en presencia de gas CO y/o CO₂) y la presencia de humedad en el aire influyen en los tipos de agregados formados finalmente, estado de oxidación de los agregados y polidispersidad de los tipos de agregados formados.

25

Ejemplo 2: Emisión

30

Se demostró que agregados de iones metálicos, especialmente de plata, confinados en tamices moleculares tienen una emisión clara y sintonizable por toda la parte VIS y NIR del espectro electromagnético, siendo todos ellos excitables en la región UV. Debido a la matriz hospedante, los agregados del metal confinados no pueden agregarse entre sí para formar nanopartículas mayores no emisoras. También, si se requiere, pueden ser protegidos del medio exterior (por ejemplo, del oxígeno) añadiendo un recubrimiento de silicio alrededor de los tamices moleculares.

Ejemplo 3: Fuente emisora de luz visible

Los tamices moleculares y sus mezclas se pueden usar como material emisor en la producción de lámparas similares a las lámparas fluorescentes usadas actualmente. En general, en las lámparas fluorescentes la emisión principal de una fuente UV (lo más comúnmente excitación de 254 nm procedente de una fuente de Hg) es absorbida por una capa de material en el interior de un tubo de vidrio. Esta capa emite después luz visible (blanca). El material usado actualmente en lámparas fluorescentes puede ser sustituido por el de la presente invención (tamices moleculares que contienen agregados de un metal). Mezclando diferentes tamices moleculares que contienen diferentes agregados, se pueden generar diferentes propiedades espectrales. Cambiando las proporciones de los materiales mezclados, se puede generar luz de una amplia gama de colores (incluida luz blanca). Sin embargo, si se quiere luz de un color particular, se puede seleccionar una emisión de un agregado específico de metal. La figura 1 ilustra este ejemplo, mostrando una zeolita 3A intercambiada con plata (10% en peso) que se trató térmicamente (24 horas a 450°C) originando una reducción parcial y formación de agregados pequeños de plata en la matriz hospedante. Bajo excitación con luz UV, se puede observar un color verde/amarillo. Otros métodos de reducción, por ejemplo, añadiendo hidrógeno gaseoso a una solución de zeolitas intercambiada con iones plata, originaron una emisión predominantemente azul (véase también la figura 1). La síntesis de los agregados oligoatómicos del metal, con las propiedades emisoras deseadas, se puede adaptar cambiando los parámetros de la síntesis. Bajo microscopio usando excitación con luz UV, se pueden ver cristales claramente distintos de color uniforme pero diferente (figura 2). En esta muestra estaban presentes cristales de colores diferentes; sin embargo, la síntesis permite también la producción de sólo un tipo de especie emisora presente. Por ejemplo, la muestra emisora de color naranja mostrada en la figura 1 presentaba cristales amarillos y rojos en el microscopio bajo excitación con luz UV. La figura 3 muestra un dibujo esquemático de un diseño posible de una lámpara de emisión en el material presentado en esta invención. Una fuente principal de radiación UV, como la presente en lámparas fluorescentes actuales regulares, excita una capa del material que está en el interior de un tubo transparente o de vidrio. Ajustando el material mezclando entre sí varios cristales emisores de colores diferentes o creando en un cristal especies emisoras de varios colores se puede crear una emisión de luz blanca. En lámparas emisoras de un color visible se puede usar un tipo de cristal que emita justo ese color.

Ejemplo 4: Material transparente a la radiación visible y bloqueador de la radiación ultravioleta

Alrededor de la fuente principal de radiación UV y del tamiz molecular que contiene los agregados de metal emisores debe estar presente una envoltura que tenga la propiedad de bloquear preferiblemente la radiación UV peligrosa procedente de la fuente de excitación principal de UV (por ejemplo, una lámpara de Hg de 254 nm). Un ejemplo de esta envoltura puede ser vidrio que bloquea una gran porción del espectro UV. Otros materiales pueden ser policarbonato, plásticos resistentes a radiaciones UV (por ejemplo, TYGON[®], ULTRABLOCKT[®]) y polietileno resistente a UV (por ejemplo, POLIFLEX[®] 234). Esta envoltura puede ser de cualquier forma y puede ser dura o flexible.

Ejemplo 5: Fuente principal de radiación UV

La fuente de radiación puede comprender un gas, como mercurio, que es el usado actualmente en lámparas fluorescentes (normalmente luz de 254 nm) o una lámpara de vapor de mercurio de alta presión, o un gas noble, como Ne, Ar y/o Xe, en una exposición de plasma. Se proporciona energía UV produciendo una descarga en un medio gaseoso contenido en un bulbo o envoltura transparente a la radiación UV. Los rellenos gaseosos típicos incluyen mezclas de argón (y/u otros gases, como xenón o kriptón) y mercurio que, tras la descarga en estos gases, es rico en radiación ultravioleta (se pueden usar otros gases ricos en radiación UV al ionizarse). Típicamente, se conecta a los electrodos un suministro de polvo reactor. En sistemas reactores electrónicos, un transformador elevador proporciona un voltaje alto de ruptura o ionización, de varios cientos de voltios (que, una vez activada la lámpara, se disminuye a un voltaje de funcionamiento normal que normalmente está en el intervalo de 100-200 voltios). Hay varias maneras de producir fuentes de radiación UV, algunas de las cuales se describen en las patentes de Estados Unidos números 5.334.913 presentada en 1994 por Ury y 4.990.789 presentada en 1991 por Useaki. Además, hay varios emisores selectivos y métodos para fabricarlos, descritos en las patentes de Estados Unidos números 5.500.054, 5.686.368 y 6.104.031 y en la solicitud número 60/089.176 presentada el 12 de junio de 1998.

Otras fuentes de radiación pueden comprender un diodo láser o un diodo orgánico emisor de luz (OLED) o diodos emisores de luz (LED) semiconductores (por ejemplo, diodo emisor de luz InGaN). Si se desea, en el sistema se pueden usar varias fuentes de radiación. Otras fuentes de radiación UV pueden ser un láser UV o fuente de radiación UV de baja potencia y banda ancha, por ejemplo, una lámpara de deuterio de banda ancha. Esta fuente principal de radiación UV está rodeada por los tamices moleculares que contienen los agregados oligoatómicos del metal, para convertir la radiación emitida por la fuente de radiación a luz visible. Básicamente se puede usar cualquier fuente principal que responda a la siguiente condición: la fuente de radiación debe comprender cualquier fuente de radiación capaz de producir una emisión de los tamices moleculares que contienen los agregados oligoatómicos del metal, para convertir la radiación emitida por la fuente de radiación a luz visible.

Ejemplo 6: Material soporte para los tamices moleculares que contienen agregados oligoatómicos de un metal

Se debe añadir un material soporte para mantener estructuralmente los tamices moleculares que contienen los agregados pequeños de Au o Ag alrededor de la fuente principal de radiación UV y para asegurar que la emisión

sale de la envoltura circundante de una manera homogénea. Este material soporte puede ser cualquiera siempre que sea resistente a las radiaciones UV y visible, no absorba demasiada radiación UV de la fuente principal de UV y sea resistente al calor.

Ejemplo 7: Color sintonizable de excitación y emisión de la fuente de emisión visible

5 Los tamices moleculares que contienen los agregados oligoatómicos pueden ser excitados por luz UV originando emisión en el intervalo visible como se ha descrito en el ejemplo 3. Sin embargo, cambiando o sintonizando la longitud de onda de excitación o usando varias longitudes de onda de excitación procedentes de una o varias fuentes y sintonizando las diferentes proporciones de potencia de excitación entre las diferentes longitudes de onda, es posible sintonizar el color de la emisión visible. De esta manera se puede tener un dispositivo emisor cuyo color de salida puede ser sintonizado por el usuario final. Este efecto se puede conseguir usando diferentes agregados oligoatómicos en los tamices moleculares que tengan diferentes respuestas de emisión a diferentes longitudes de onda UV. Esto se ilustra también en la figura 3. Un ejemplo de esto se obtuvo cuando la irradiación de los materiales con luz de 360 nm originó emisión azul mientras que excitando con luz de 254 nm se originó emisión amarilla. Si se excita al mismo tiempo con las dos longitudes de onda de 254 y 360 nm y se cambia las proporciones de la potencia de excitación, se puede crear una gama completa de colores de emisión entre el azul y al amarillo y todos los posibles colores suma.

Ejemplo 8: Microláseres

20 Puesto que estos tamices moleculares que contienen agregados oligoatómicos son en general zeolitas que son cristales de tamaño micrométrico, se puede construir una cavidad láser alrededor de un cristal simple y crear un láser de tamaño micrométrico.

Ejemplo 9: Marcadores emisores brillantes

25 Puesto que los tamices moleculares que contienen agregados oligoatómicos son un material emisor brillante, que consisten en cristales de tamaño en general micrométrico o submicrométrico, se pueden usar estos cristales pequeños como marcadores emisores brillantes (véase también la figura 2). Especialmente cuando son menores que 100 nm se pueden usar como alternativas de perlas fluorescentes o puntos cuánticos.

Ejemplo 10: Materiales de luminiscencia alta y estable.

Síntesis de zeolitas A intercambiadas con Ag.

30 Se suspendió zeolita 3A (Union Carbide; 500 mg) en 100 ml de agua MQ que contenía $13\pm 1\%$ en peso de nitrato de plata ($8\pm 1\%$ de Ag). Después de agitar en la oscuridad durante 2 horas, se paró el intercambio iónico ($\pm 15\%$ de la capacidad de intercambio de cationes de la zeolita). El material se vertió en un filtro Büchner y se lavó intensamente con agua MQ. Este lavado progresivo demostró un intercambio cuantitativo de plata puesto que no se observó precipitación con cloruros en el agua de lavado. El polvo blanco recuperado en la parte superior del filtro se calentó a 450°C durante 1 día. Después de este tratamiento se obtuvo un polvo de color blanco a ligeramente amarillo. El polvo se almacenó en la oscuridad bajo una atmósfera seca.

35 Caracterización de las zeolitas cargadas con Ag.

Se registraron los espectros de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación que variaban de 260 a 660 nm a intervalos de 20 nm con un fluorímetro Horiba Yvon FluoroLog. El polvo se colocó entre dos placas de cuarzo y se montó en el fluorímetro. La emisión se detectó en "modo de cara frontal". A partir de estos espectros se pueden identificar por lo menos tres especies emisoras distintas, como se ve en la figura 4.

40 Mediciones de cristales simples.

Descripción del procedimiento.

45 Como fuente de luz de excitación, para excitar el cristal simple se usó la salida de doble frecuencia (FWHM de 375 nm, 8,18 MHz, 0,8) de un láser Ti:Sapphire con bloqueo de modo (Tsunami Spectra Physics). La luz de excitación, polarizada circularmente usando un compensador de polarización Berek (New Focus) se dirigió usando un divisor de haz dicróico hacia el objetivo sumergido en aceite (Olympus, 1.3 N.A., 100x) de un microscopio invertido (Olympus IX70) equipado con una platina de escaneado (Physics Instrument). Se ajustó la potencia de excitación con una rueda de densidad neutra en el orificio de entrada del microscopio. La fluorescencia se recogió por el mismo objetivo, se filtró (pasada larga de 400 nm, Chroma Technology), se dividió por un divisor de haz no polarizante (50:50) y se enfocó para un recorrido en un policromador (Spectra Pro150 Acton Research Corporation) acoplado a una cámara CCD enfriada por nitrógeno líquido iluminada negra (LN/CCD-1340x400, Princeton Instruments) para registrar los espectros de fluorescencia con una resolución por debajo de 1 nm. El otro recorrido se enfocó hacia un fotodiodo de avalancha (SOCMAQ.15, EG & G Electro Optics) y se usó para obtener imágenes escaneadas. Estas imágenes escaneadas se obtuvieron usando una potencia de excitación de 15 W/cm^2 y, por cada pixel, la intensidad se integró durante 2 ms. En las mediciones de disminución a longitudes de onda específicas, toda la fluorescencia

se recogió y enfocó hacia una fibra óptica multimodal de 100 micrómetros. La salida de la fibra se montó a la entrada de un monocromador doble (Sciencetech 9030, ancho de banda 6 nm) y la fluorescencia se detectó con un fotomultiplicador de placas con microcanales (MCP-PMT, R3809U, Hamamatsu) equipado con una tarjeta de recuento de fotones relacionado con el tiempo (Becker & Hickl, SPC 830). El análisis de disminución de la fluorescencia se realizó con software para análisis fluorescencia con resolución de tiempos (TRFA), de fabricación nacional, que tiene en cuenta desconvolución de impulsos, basado en el algoritmo de Marquardt que usa un método de reconvolución iterativa repesada de la función de respuesta instrumental del dispositivo con la función de modelo triexponencial (M):

$$IRF_j \otimes M_j = \sum_i [a_i \exp(-jT / k\tau_i)] + U$$

variando j de 1 a k , siendo k el número de canales sobre los que se extienden los fotones de una disminución e i el número de términos exponenciales. En esta ecuación, T es la ventana de tiempo del experimento, a y t son la amplitud y tiempo de disminución y U es una constante que tiene en cuenta el fondo no correlacionado. La función experimental de respuesta del instrumento se determinó en el orden de 90 ps usando la difracción del láser en el cubreobjetos.

Se analizaron las disminuciones de fluorescencia, primero individualmente como tiempos de disminuciones (τ_i) y sus factores preexponenciales asociados (a_i). El ajuste final de la curva se hizo por análisis global usando una función triexponencial de disminución con valores ligados de un criстал registrados a diferentes longitudes de onda de emisión a lo largo del espectro de emisión y los parámetros de ajuste se determinaron minimizando (mínimos cuadrados no lineales) la función χ^2 reducida. La contribución de los tiempos de disminución recuperados después del análisis global se estimó usando las amplitudes relativas:

$$\alpha_i = \frac{a_i \cdot \tau_i}{\sum_i a_i \cdot \tau_i}$$

La bondad de los ajustes se juzgó para cada traza de disminución de fluorescencia por separado así como para la disminución global de fluorescencia por los valores de χ^2 reducida e inspección visual de los residuales y función de autocorrelación.

Todas las curvas de disminución presentadas en la presente memoria tenían un valor de χ^2 inferior a 1,46 (la mayoría de ellas por debajo de 1,1). Como ejemplo, en la figura 5 se muestran tres curvas de disminución del cristal 1 para tres diferentes longitudes de onda de emisión obtenidas del ajuste global triexponencial. Los restos muestran un comportamiento aleatorio perfecto indicativo de la alta calidad del ajuste global.

En la figura 6 se resaltan gráficamente las tendencias en la contribución de los diferentes componentes de la disminución en función del tiempo de vida de los dos cristales presentados en el artículo.

Medición de los espectros de emisión de cristales simples y construcción de las curvas de activación

Los espectros de emisión se midieron en función del tiempo (un espectro cada segundo) en un cristal simple. Los espectros obtenidos se aplanaron usando un filtro binomial. Se determinó la longitud de onda de máxima emisión al final del proceso de activación y se representó gráficamente la intensidad de esta longitud de onda durante todo el proceso de activación para construir las gráficas de activación en la figura 1 del artículo.

La figura 7 muestra que después de que la emisión alcanza su intensidad de meseta (parte horizontal de la gráfica) tras cierta potencia de iluminación con luz UV, este punto irradiado se puede activar más incrementando la potencia de excitación. Esta observación sugiere que estas mesetas representan condiciones estacionarias típicas para cada potencia de excitación, en las que están en equilibrio la formación y destrucción de agregados.

Tiempo transitorio de emisión de cristales simples y gráfica de autocorrelación

La figura 8 muestra el tiempo transitorio de intensidad de la emisión (guardado a 500µs; registrado usando el APD conectado a la tarjeta de recuento Becker & Hickl SPC830) antes (parte superior) y después (parte inferior) de la fotoactivación por irradiación con luz UV, junto con la gráfica de autocorrelación realizada directamente con los tiempos de llegada de los fotones. De estas gráficas se saca la conclusión de que la emisión de un cristal simple no muestra parpadeo o fluctuaciones de la intensidad en un intervalo de tiempo de menos de 1 µs a 0,1 s. Por lo tanto es razonable suponer que los cristales individuales contienen una gran cantidad de emisores.

Fotografías SEM de zeolitas cargadas con Ag

Se obtuvieron fotografías SEM (con microscopio electrónico de barrido) de las zeolitas usadas (después de su carga con plata y calcinación) usando un microscopio Philips XL30-FEG. El tamaño medio de los cristales es aproximadamente 3 μm . En aproximadamente 20% de los cristales observados, los agregados grandes (posiblemente nanopartículas de plata) se pueden resolver en la superficie exterior de los cristales. Se supone que estas partículas relativamente grandes son no emisoras. Además, en los experimentos con microscopio de fluorescencia siempre se enfocó lo máximo posible hacia el centro del cristal. Como el orificio en el recorrido de la emisión rechaza eficientemente luz fuera de o en el foco, se puede asegurar que la emisión y fotoactivación observadas se originan de partículas de plata del interior de la zeolita.

Descripción de los dibujos.

10 Breve descripción de los dibujos

La presente invención será entendida mejor por la descripción detallada dada en la presente memoria y por los dibujos adjuntos que se dan sólo con fines ilustrativos y, por lo tanto, no limitativos de la presente invención.

Figura 1: proporciona una fotografía con un ejemplo de diferentes colores de emisión de zeolita 3A cargada con plata cuando se excita con luz UV de 354 nm.

15 Figura 2: imagen de la emisión detectada de cristales individuales de zeolita (tomados de la muestra de la figura 1 de la derecha) excitada con luz UV bajo el microscopio. Se presentan cristales claramente individuales y coloreados brillantemente.

Figura 3: esquema de una lámpara emisora que contiene material que contiene agregados microporosos oligoatómicos de un metal.

20 Figura 4: espectros de emisión de polvo de zeolita A intercambiada con Ag a diferentes longitudes de onda de excitación.

Figura 5: tres curvas de disminución de la fluorescencia y sus resultados de ajuste global para el cristal 1.

Figura 6: contribuciones relativas de los componentes de la disminución en función de la longitud de onda para el cristal 1.

25 Figura 7: curvas de activación del mismo punto en una zeolita K cargada con Ag tras iluminación sucesiva a 0,32 y 1,0 kW/cm^2 .

Figura 8: tiempo de intensidad transitorio guardado a 0,5 ms (izquierda) con la correspondiente gráfica de autocorrelación $[G(\tau)]$ (derecha).

Figura 9: fotografías SEM (con microscopio electrónico de barrido) de cristales de zeolita 3A cargada con Ag.

30 Figura 10: (a) imagen de emisión de color falso de un cristal simple de zeolita A intercambiada con Ag antes de su fotoactivación (1) y después de la activación consecutiva de tres puntos individuales (2, 3 y 4) en un cristal por irradiación con un láser pulsado de 375 nm a 10 W/cm^2 durante 20 minutos en cada punto mediante un microscopio homofocal. (b) Activación total de un cristal simple: (1) muestra el cristal antes de la activación. Después de 5 minutos de irradiación por un haz pulsado de 375 nm a 16,7 kW/cm^2 , la intensidad se incrementó 10 veces (2). Otros 20 minutos de activación a la misma potencia dio un incremento total de la intensidad 20 veces mayor. Nótese el intervalo de incremento de (1) a (3). Las imágenes (a) y (b) se tomaron con un microscopio homofocal bajo irradiación por una fuente de excitación pulsada de 375 nm de 10 y 20 W/cm^2 respectivamente, con un tiempo de integración de 2 ms por píxel. (c) Imagen de color real tomada con una cámara digital (Canon PowerShot A710 IS con un filtro de pasada larga de 400 nm enfrente de la lente para filtrar la luz de excitación) mediante el ocular del microscopio y que muestra la emisión verde de la misma zeolita después de la activación completa con una potencia de excitación de 16,7 kW/cm^2 .

35 40 45 Figura 11: gráfica logarítmica de la evolución de la intensidad de emisión (I) con el tiempo (curvas de activación) de 11 cristales simples diferentes de zeolita cargada con Ag excitados con cuatro intensidades diferentes de activación. El recuadro muestra una gráfica de la velocidad máxima de activación (dt/dt de la parte lineal de las curvas de activación) conseguida en cada cristal en función de la potencia de excitación. Estos puntos de datos se ajustaron por una función exponencial y muestran un comportamiento no lineal.

50 Figura 12: (a) espectro de emisión antes y después de la fotoactivación de un cristal simple. La línea de puntos muestra el espectro antes de la activación a escala real con respecto al espectro después de la activación (línea continua), mientras que la línea de trazos representa el espectro antes de la activación normalizado ($\times 13$) a la intensidad máxima después de la activación. (b) Máximo de la emisión antes y después de la fotoactivación de 12 cristales simples. Este máximo se desplaza desde un intervalo ancho antes de la activación hasta una banda bastante estrecha alrededor de 540 nm después de la fotoactivación. Todos los espectros se tomaron tras excitación por un láser pulsado de 375 nm a potencias de excitación que variaron de 33 W/cm^2 a 9,5 kW/cm^2 .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una lámpara emisora que comprende por lo menos una fuente de radiación y por lo menos un elemento de emisión, caracterizada porque el elemento de emisión comprende un conjunto de agregados oligoatómicos de Au y/o Ag confinados en zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en zeolitas del tipo ABW, tipo ACO, tipo AEI, tipo AEL, tipo AEN, tipo AET, tipo AFG, tipo AFI, tipo AFN, tipo AFO, tipo AFR, tipo AFS, tipo AFT, tipo AFX, tipo AFY, tipo AHT, tipo ANA, tipo APC, tipo APD, tipo AST, tipo ASV, tipo ATN, tipo ATO, tipo ATS, tipo ATT, tipo ATV, tipo AWO, tipo AWW, tipo BCT, tipo BEA, tipo BEC, tipo BIK, tipo BOG, tipo BPH, tipo BRE, tipo CAN, tipo CAS, tipo CDO, tipo CFI, tipo CGF, tipo CGS, tipo CHA, tipo CHI, tipo -CLO, tipo CON, tipo CZP, tipo DAC, tipo DDR, tipo DFO, tipo DFT, tipo DOH, tipo DON, tipo EAB, tipo EDI, tipo EMT, tipo EON, tipo EPI, tipo ERI, tipo ESV, tipo ETR, tipo EUO, tipo EZT, tipo FAR, tipo FAU, tipo FER, tipo FRA, tipo GIS, tipo GIU, tipo GME, tipo GON, tipo GOO, tipo HEU, tipo IFR, tipo IHW, tipo IMF, tipo ISV, tipo ITE, tipo ITH, tipo ITW, tipo IWR, tipo IWV, tipo IWW, tipo JBW, tipo KFI, tipo LAU, tipo LEV, tipo LIO, tipo LIT, tipo LOS, tipo LOV, tipo LTA, tipo LTL, tipo MAR, tipo MAZ, tipo MEI, tipo MEL, tipo MEP, tipo MER, tipo MFI, tipo MFS, tipo MON, tipo MOR, tipo MOZ, tipo MSE, tipo MSO, tipo MFT, tipo MTN, tipo MTT, tipo MTW, tipo MWW, tipo NAB, tipo NAT, tipo NES, tipo NON, tipo NPO, tipo NSI, tipo OBW, tipo OFF, tipo OSI, tipo OSO, tipo OWE, tipo PAR, tipo PAU, tipo PHI, tipo PON, tipo RHO, tipo RON, tipo RRO, tipo RSN, tipo RTE, tipo RTH, tipo RUT, tipo RWR, tipo RWY, tipo SAO, tipo SAS, tipo SAT, tipo SAV, tipo SBE, tipo SBN, tipo SBS, tipo SBT, tipo SFE, tipo SFF, tipo SFG, tipo SFH, tipo SFN, tipo SFO, tipo SGT, tipo SIV, tipo SOD, tipo SOS, tipo SSF, tipo SSY, tipo STF, tipo STI, tipo STO, tipo STT, tipo SZR, tipo TER, tipo THO, tipo TOL, tipo TON, tipo TSC, tipo TUN, tipo UEI, tipo UFI, tipo UOZ, tipo USI, tipo UTL, tipo VET, tipo VFI, tipo VNI, tipo VSV, tipo WEI, tipo WEN, tipo YUG y tipo ZON, de modo que cuando la fuente de radiación irradia al elemento de emisión en un intervalo de longitud de onda inferior a 400 nm, la fuente de emisión convierte la radiación invisible emitida por la fuente de radiación a temperatura ambiente o superior a luz visible.
2. La lámpara emisora de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende por lo menos una fuente de radiación que, cuando está funcionando, irradia a longitudes onda inferiores a 280 nm.
- 25 3. La lámpara emisora de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además una envoltura que rodea a la fuente de radiación y al elemento de emisión, en la que la envoltura es preferiblemente un bulbo o un tubo.
- 30 4. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fuente de radiación es una fuente de radiación UV de longitud de onda media (UVC), UV lejana (FUV), UV en vacío (VUV), UV extrema (EUV) o UV profunda (XUV).
5. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un elemento de transmisión de la radiación para transmitir la luz visible en una dirección deseada.
6. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que la envoltura es resistente a las radiaciones, preferiblemente resistente a la radiación UV.
- 35 7. La lámpara emisora de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en la que el elemento de transmisión de la radiación dirige la radiación invisible al conjunto de agregados oligoatómicos de Au y/o Ag confinados en las citadas zeolitas.
8. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el conjunto comprende agregados oligoatómicos de Au y/o Ag confinados en las citadas zeolitas que están embebidas en una matriz.
- 40 9. La lámpara emisora de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la matriz comprende además un aglutinante de partículas.
10. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el conjunto es un conjunto pulverulento de agregados oligoatómicos de Au y/o Ag confinados en las citadas zeolitas.
- 45 11. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fuente de radiación es un láser o una fuente de radiación por diodo emisor de luz.
12. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la generación de luz blanca o de luz de un color específico.
- 50 13. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el citado elemento de emisión consiste en un conjunto de diferentes agregados oligoatómicos de Au y/o Ag confinados en una zeolita o en una combinación de varias zeolitas, para crear luz a una temperatura de color predeterminada.
14. La lámpara emisora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los poros de las citadas zeolitas que contienen los agregados oligoatómicos de Au y/o Ag están recubiertos por una matriz de recubrimiento o cerrados por moléculas de taponamiento.

15. Un método de convertir, a temperatura ambiente o superior, radiación invisible a luz visible, método que comprende dirigir una radiación de excitación de una longitud de onda inferior a 400 nm desde la citada fuente de radiación, por contacto directo o mediante un elemento o medio de transmisión de la radiación hacia un conjunto de agregados oligoatómicos de Au y/o Ag confinados en zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en zeolitas del tipo ABW, tipo ACO, tipo AEI, tipo AEL, tipo AEN, tipo AET, tipo AFG, tipo AFI, tipo AFN, tipo AFO, tipo AFR, tipo AFS, tipo AFT, tipo AFX, tipo AFY, tipo AHT, tipo ANA, tipo APC, tipo APD, tipo AST, tipo ASV, tipo ATN, tipo ATO, tipo ATS, tipo ATT, tipo ATV, tipo AWO, tipo AWW, tipo BCT, tipo BEA, tipo BEC, tipo BIK, tipo BOG, tipo BPH, tipo BRE, tipo CAN, tipo CAS, tipo CDO, tipo CFI, tipo CGF, tipo CGS, tipo CHA, tipo -CHI, tipo -CLO, tipo CON, tipo CZP, tipo DAC, tipo DDR, tipo DFO, tipo DFT, tipo DOH, tipo DON, tipo EAB, tipo EDI, tipo EMT, tipo EON, tipo EPI, tipo ERI, tipo ESV, tipo ETR, tipo EUO, tipo EZT, tipo FAR, tipo FAU, tipo FER, tipo FRA, tipo GIS, tipo GIU, tipo GME, tipo GON, tipo GOO, tipo HEU, tipo IFR, tipo IHW, tipo IMF, tipo ISV, tipo ITE, tipo ITH, tipo ITW, tipo IWR, tipo IWV, tipo IWW, tipo JBW, tipo KFI, tipo LAU, tipo LEV, tipo LIO, tipo -LIT, tipo LOS, tipo LOV, tipo LTA, tipo LTL, tipo LTN, tipo MAR, tipo MAZ, tipo MEI, tipo MEL, tipo MEP, tipo MER, tipo MFI, tipo MFS, tipo MON, tipo MOR, tipo MOZ, tipo MSE, tipo MSO, tipo MFT, tipo MTN, tipo MTT, tipo MTW, tipo MWW, tipo NAB, tipo NAT, tipo NES, tipo NON, tipo NPO, tipo NSI, tipo OBW, tipo OFF, tipo OSI, tipo OSO, tipo OWE, tipo PAR, tipo PAU, tipo PHI, tipo PON, tipo RHO, tipo RON, tipo RRO, tipo RSN, tipo RTE, tipo RTH, tipo RUT, tipo RWR, tipo RWY, tipo SAO, tipo SAS, tipo SAT, tipo SAV, tipo SBE, tipo SBN, tipo SBS, tipo SBT, tipo SFE, tipo SFF, tipo SFG, tipo SFH, tipo SFN, tipo SFO, tipo SGT, tipo SIV, tipo SOD, tipo SOS, tipo SSF, tipo SSY, tipo STF, tipo STI, tipo STO, tipo STT, tipo SZR, tipo TER, tipo THO, tipo TOL, tipo TON, tipo TSC, tipo TUN, tipo UEI, tipo UFI, tipo UOZ, tipo USI, tipo UTL, tipo VET, tipo VFI, tipo VNI, tipo VSV, tipo WEI, tipo WEN, tipo YUG y tipo ZON de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para convertir radiación invisible emitida por la fuente de radiación a luz visible, realizando de este modo una lámpara emisora.

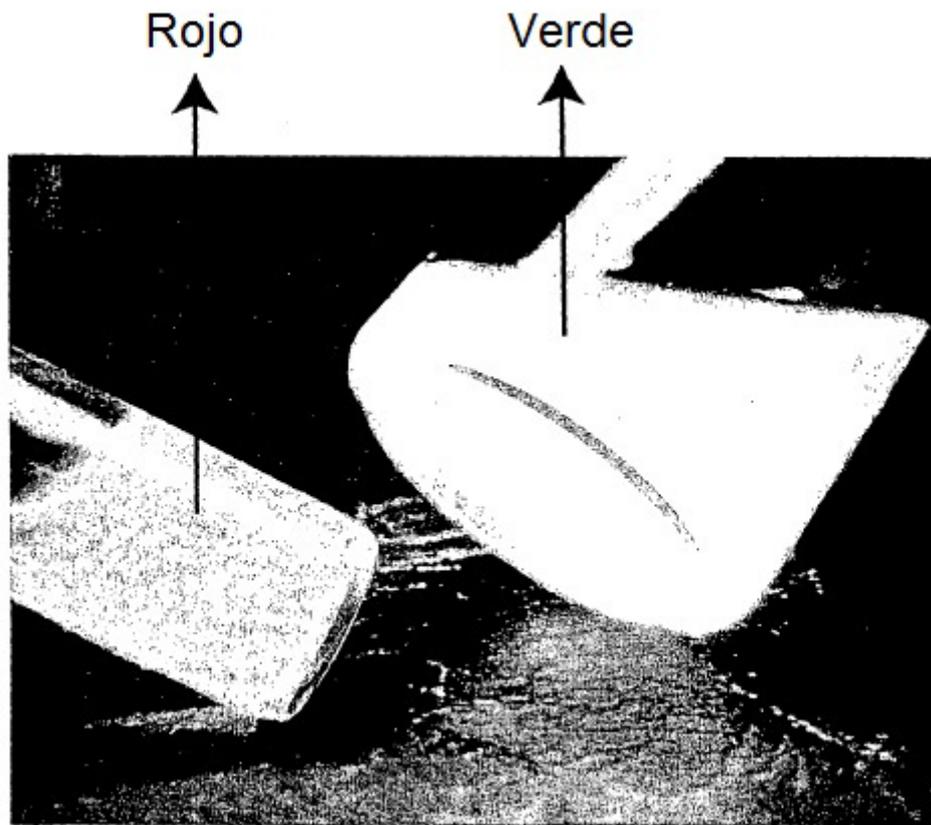


Figura 1.

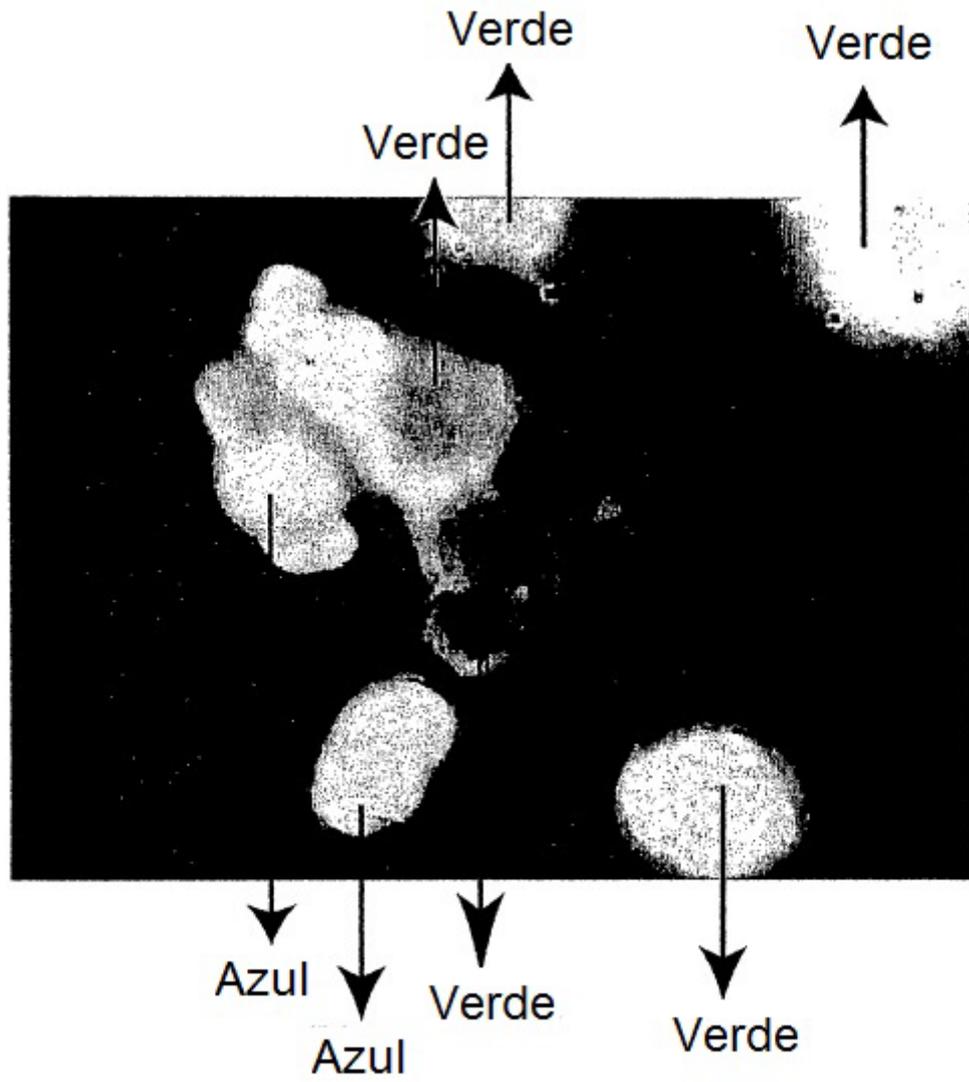


Figura 2

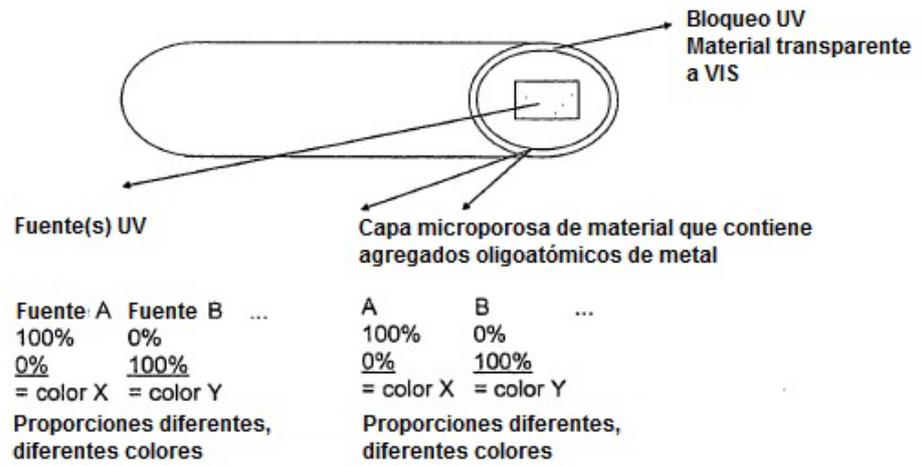


Figura 3

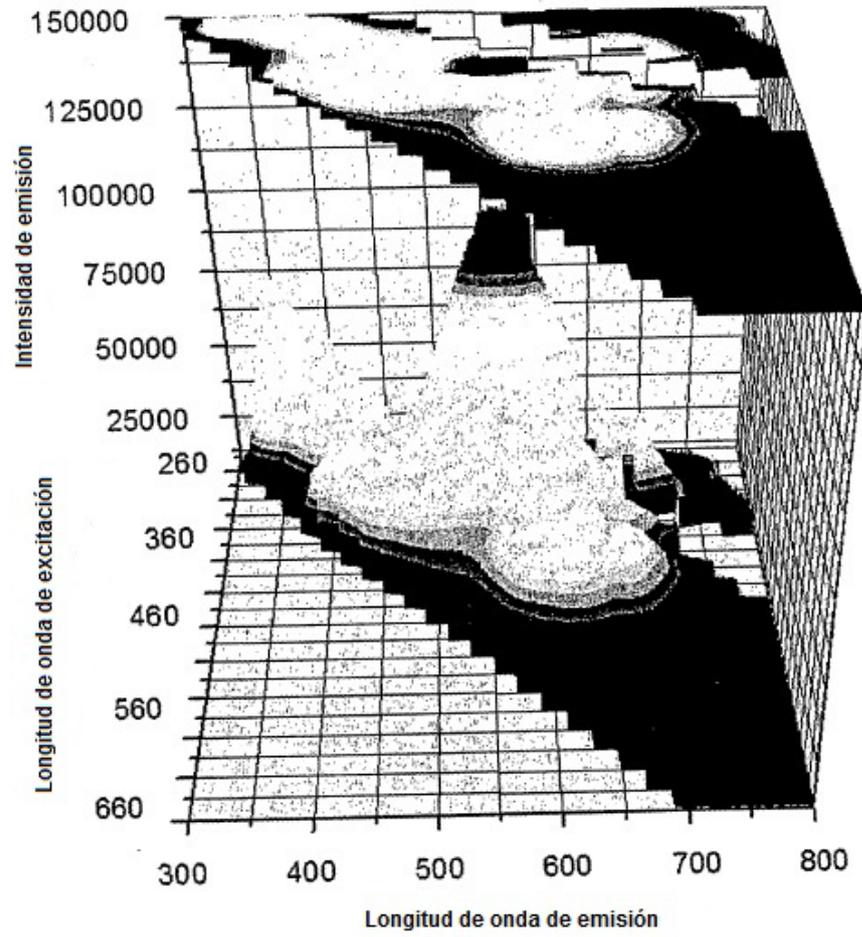
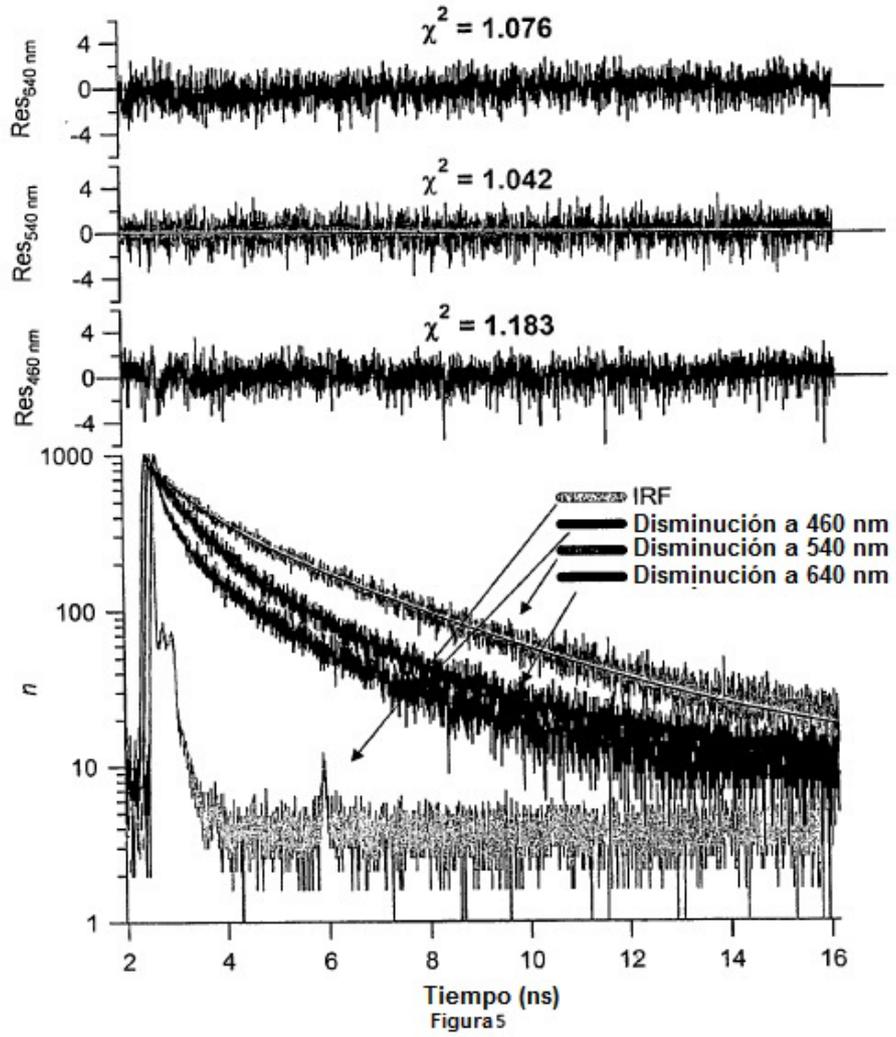
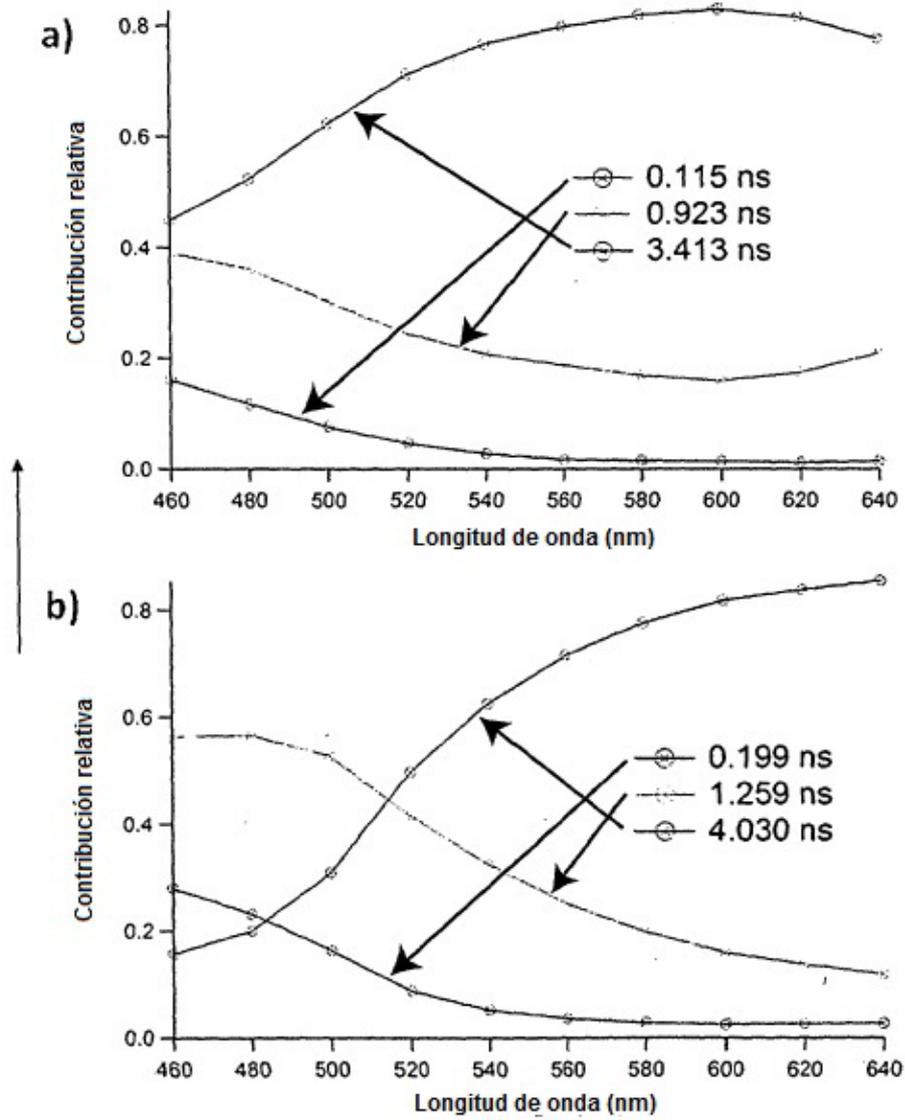


Figura 4





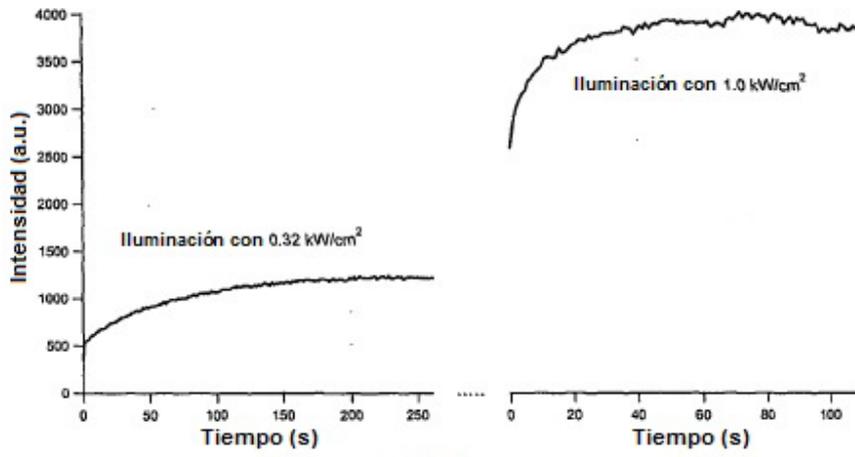


Figura 7

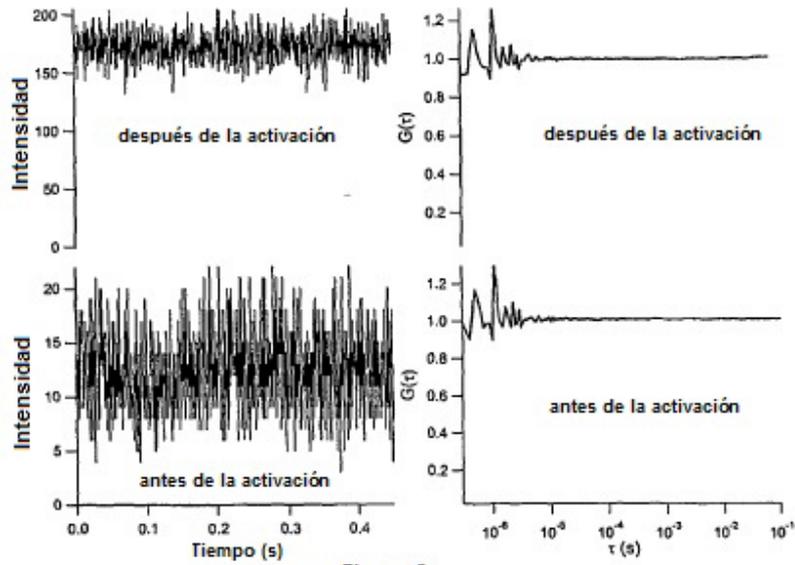


Figura 8

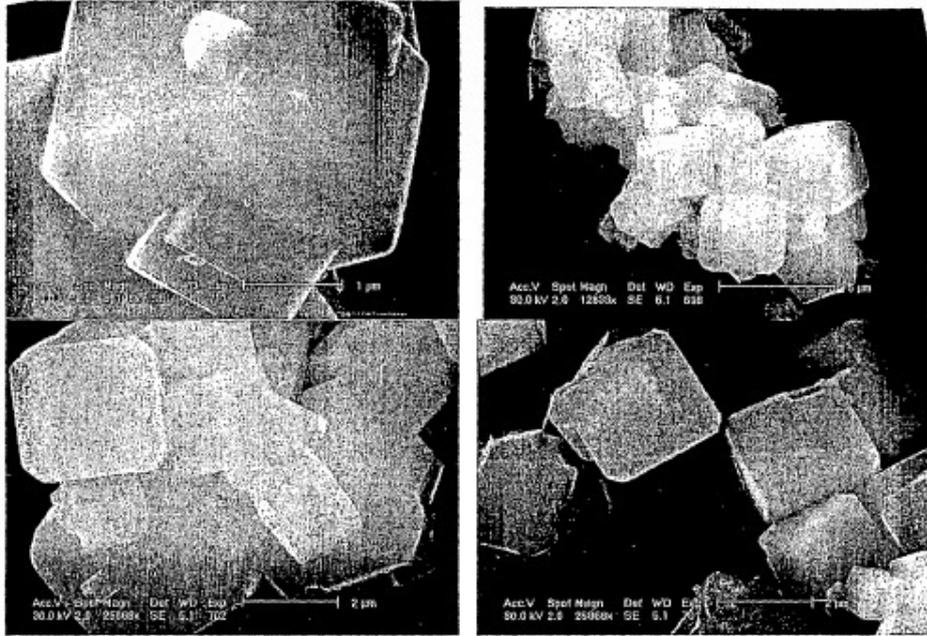


Figura 9

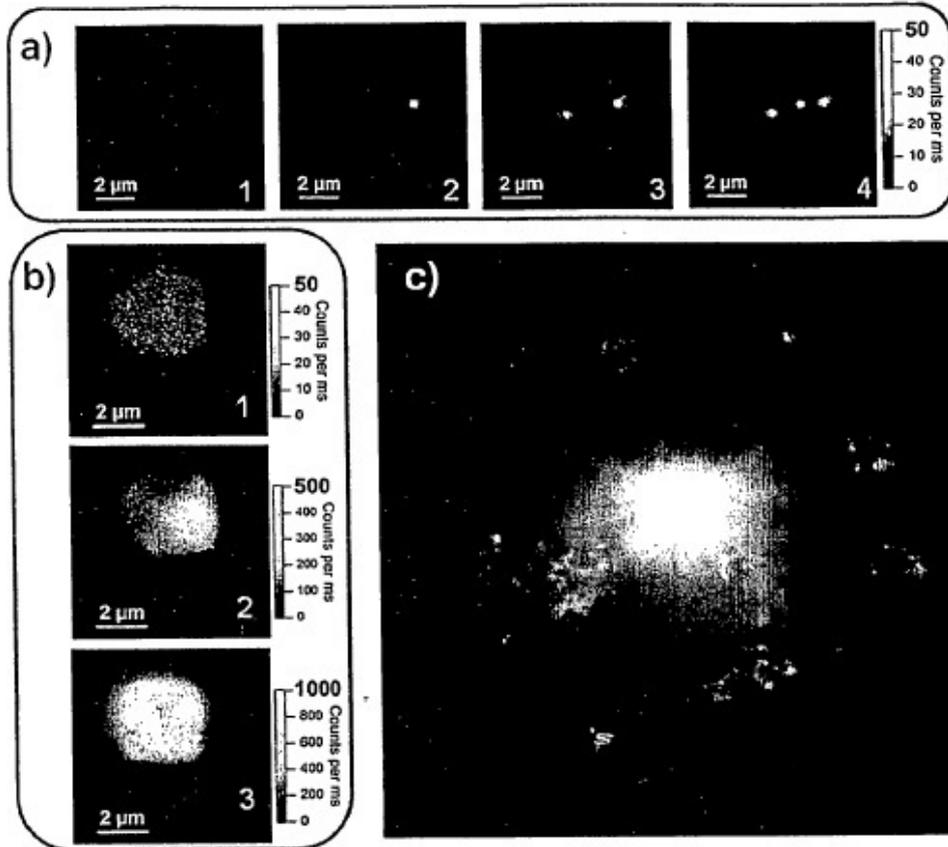


Fig. 10

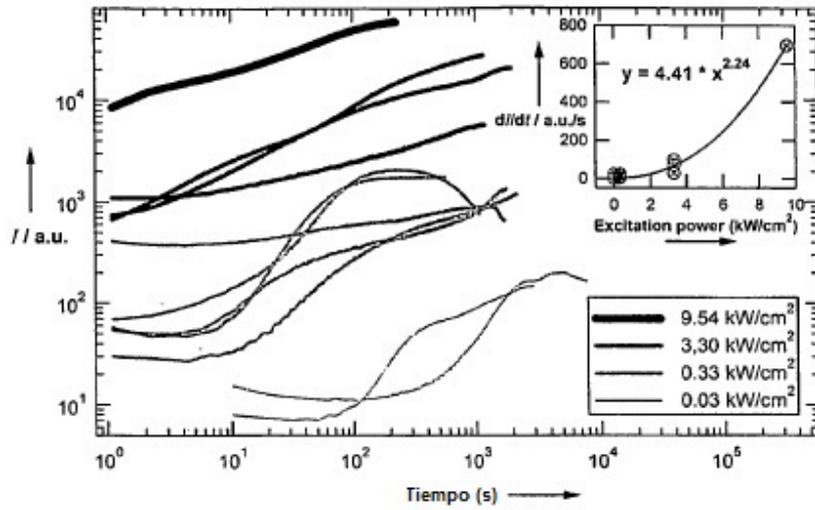


Fig. 11

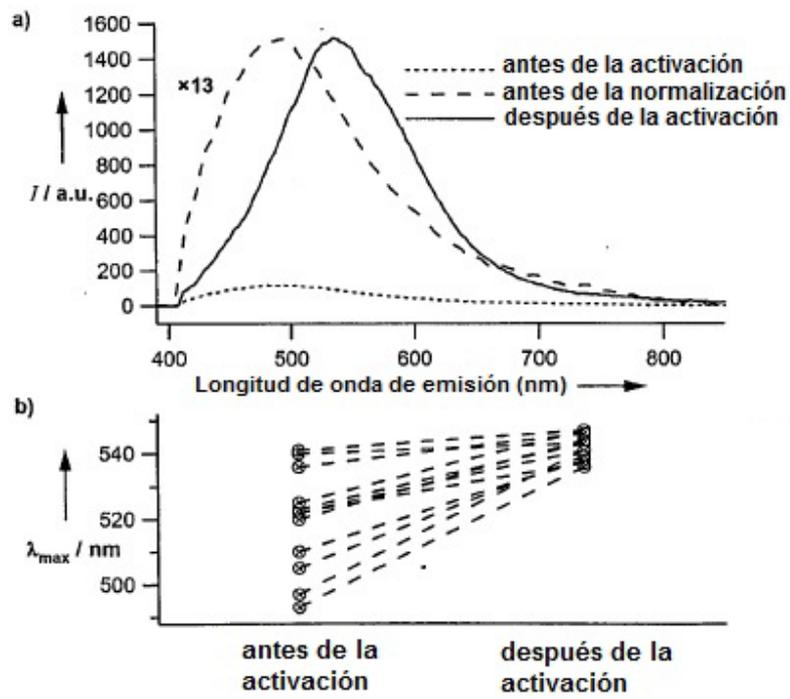


Fig. 12